

(19) Patent Office of Japan (JP)

(12) Published Unexamined Patent Application (A)

(11) Laid-Open Number of Patent Application

Tokukai 2000-256435 (P2000-256435A)

(43) Laid-Open Date September 19, Heisei 12 (2000.9.19)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> C08G 18/38

G02B 1/04

Identification Mark FI

C08G 18/38

G02B 1/04

Subject Code (reference) Z 4J034

Request for examination none

Number of Claims 7

OL (Total pages 18)

(21) Filing Number Patent Application Heisei 11-63420

(22) Filing Date March 10, Heisei 11 (1999)

(71) Applicant 000005887

Mitsui Kagaku Co., Ltd.

2-5 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo-to

(72) Inventor Hiroyuki Morijiri

c/o Mitsui Kagaku Co., Ltd., 30 Asamuta-cho,

Omuta-shi, Fukuoka-ken

(72) Inventor Chitose Shimakawa

c/o Mitsui Kagaku Co., Ltd., 30 Asamuta-cho,

Omuta-shi, Fukuoka-ken

|               |  |
|---------------|--|
| (72) Inventor | Akinori Ryu<br>c/o Mitsui Kagaku Co., Ltd., 30 Asamuta-cho,<br>Omuta-shi, Fukuoka-ken        |
| (72) Inventor | Seiichi Kobayashi<br>c/o Mitsui Kagaku Co., Ltd., 30 Asamuta-cho,<br>Omuta-shi, Fukuoka-ken  |
| (72) Inventor | Mitsuki Okazaki<br>c/o Mitsui Kagaku Co., Ltd., 30 Asamuta-cho,<br>Omuta-shi, Fukuoka-ken    |
| (72) Inventor | Yoshinobu Kanemura<br>c/o Mitsui Kagaku Co., Ltd., 30 Asamuta-cho,<br>Omuta-shi, Fukuoka-ken |
| (74) Attorney | 100088328<br>Patent Attorney Nobuyuki Kaneda (and 2<br>others)                               |

(54) [Title of the Invention]      Novel optical resin

(57) [Abstract]

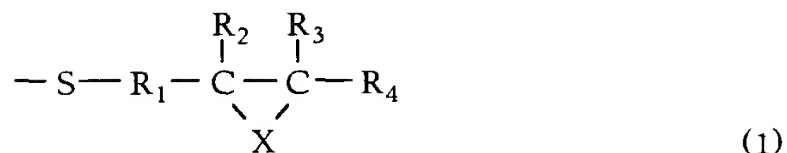
[Object]

To provide a polymerizable composition which exhibits excellent impact resistance and tint performance while the refractive index and the Abbe number are maintained at high values.

[Means to achieve the object]

A polymerizable composition which comprises compound (a) having a structure represented by the following formula (1):

[Formula 1]

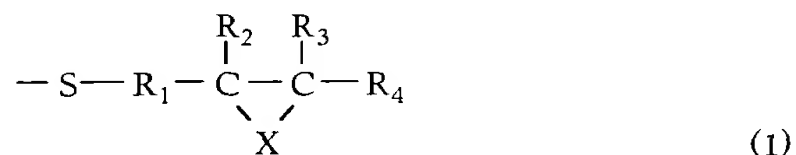


(in the formula, R<sub>1</sub> represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> each represent a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, X represents S or O and a number of S per a total number of S and O which constitute the three-membered ring is 50% or greater in average), compound (b) having one or more NCO groups and/or NCS groups per one molecule and compound (c) having one or more active hydrogen groups in amounts such that a ratio of a total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) to a total amount by mole of episulfide group and epoxy group in compound (a) is 0.001 to 2 and a ratio of a total amount by mole of the active hydrogen group in compound (c) to a total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) is 0.1 to 10.

[Claims]

[Claim 1] A polymerizable composition which comprises compound (a) having a structure represented by the following formula (1):

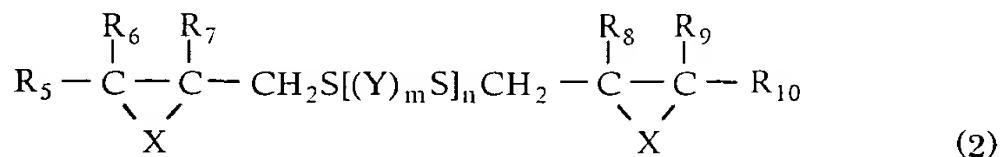
[Formula 1]



(in the formula, R<sub>1</sub> represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> each represent a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, X represents S or O and a number of S per a total number of S and O which constitute the three-membered ring is 50% or greater in average), compound (b) having one or more NCO groups and/or NCS groups per one molecule and compound (c) having one or more active hydrogen groups in amounts such that a ratio of a total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) to a total amount by mole of episulfide group and epoxy group in compound (a) is 0.001 to 2 and a ratio of a total amount by mole of the active hydrogen group in compound (c) to a total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) is 0.1 to 10.

[Claim 2] A polymerizable composition according to Claim 1, wherein compound (a) is represented by the following formula (2):

[Formula 2]



(in the formula,  $R_5$  to  $R_{10}$  each represent a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms or hydrogen atom, X represents S or O, a number of S per a total number of S and O which constitute the three-membered ring is 50% or greater in average, Y represents a substituted or unsubstituted linear, branched or cyclic hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, a substituted or unsubstituted 1,4-dithiane group, an arylene group or an aralkylene group, m represents an integer of 0 to 2 and n represents an integer of 0 to 4).

[Claim 3] A polymerizable composition according to Claim 1, wherein compound (a) is a compound having a disulfide bond.

[Claim 4] A polymerizable composition according to Claim 1, wherein compound (b) is a compound having one NCO group or one NCS group per one molecule.

[Claim 5] A resin obtained by polymerizing the composition described in Claim 1.

[Claim 6] An optical material comprising the resin described in Claim 5.

[Claim 7] A process for producing a resin which comprises polymerizing the composition described in Claim 1 by casting.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a resin used for optical materials such as plastic lenses, prisms, optical fibers, information recording substrates, filters and light emitting diodes and a polymerizable composition used as the material of the resin and, more particularly, to a polymerizable composition advantageously used as a raw material for spectacle plastic lenses.

[0002]

[Prior Art] Plastic lenses have rapidly become popular as an optical material such as spectacle lenses and camera lenses in recent years since plastic lenses have light weights, are resistant to fracture and can be tinted in contrast to inorganic lenses. The properties which have always been required for the plastic lenses are optical properties such as a high refractive index, a high Abbe number and physical properties such as excellent workability, excellent heat resistance and a low specific gravity.

[0003] Plastic lenses having a high refractive index which are available at present have already achieved the excellent heat resistance and the low specific gravity to a high degree among these properties. The resin widely used for this purpose at present is a resin obtained by radical polymerization of diethylene glycol bis(allylcarbonate) (hereinafter, referred to as D.A.C.). This resin has many advantageous properties such as excellent impact resistance, a light weight, excellent tint performance and excellent workability such as excellent cutting property and polishing property. However, this resin has a refractive index  $N_d$  as low as about 1.50 and the thickness of a lens at the central portion or the peripheral portions increases. Therefore, a resin for lenses having a higher refractive index has been desired.

[0004] As the resin having a higher refractive index than that of the D.A.C. resin, resins having sulfur atom introduced therein such as polythiourethane resins (Japanese Patent Application Publication No. Heisei 4(1992)-58489 and others), (meth)acrylate resins containing sulfur (Japanese Patent Application Laid-Open No. Heisei 4(1992)-161410 and others) and thiomethacrylate resins (Japanese Patent Application

Publication No. Heisei 3(1991)-59060 and others) are known. Polythiourethanes are excellent resins having properties in an excellent balance such as a combination of a high refractive index and excellent impact resistance.

[0005] However, the refractive index and the Abbe number are contradictory properties. For example, the higher the refractive index, the lower the Abbe number. It is very difficult that a high refractive index and a high Abbe number are simultaneously achieved. Therefore, it is the subject of active studies that the refractive index is increased while the decrease in the Abbe number is suppressed.

[0006] Most typical proposals among these studies are the use of episulfide compounds as disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open Nos. Heisei 9(1997)-110979, Heisei 9(1997)-71580 and Heisei 9(1997)-255781.

[Problems to be overcome by the Invention] In accordance with these proposals, a high refractive index can be achieved while the Abbe number is kept relatively high. However, episulfide resins obtained by using episulfide compounds as the raw materials are occasionally very fragile and have poor workability. In applications requiring high impact strength such as spectacle lenses, strength is occasionally insufficient. Moreover, in applications requiring variety in the fashion such as spectacle lenses, requirements of users cannot always be satisfied since the tint performance is poor.

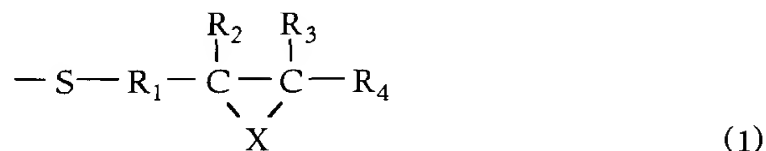
[0008]

[Means for overcoming the Problems] As the result of extensive studies by the present inventors to overcome the above problems, it was found

that a polymerizable composition which comprises compound (a) having a structure represented by the following formula (1):

[0009]

[Formula 3]



[0010] (in the formula, R<sub>1</sub> represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> each represent a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, X represents S or O and a number of S per a total number of S and O which constitute the three-membered ring is 50% or greater in average), compound (b) having one or more NCO groups and/or NCS groups per one molecule and compound (c) having one or more active hydrogen groups in amounts such that a ratio of a total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) to a total amount by mole of episulfide group and epoxy group in compound (a) is 0.001 to 2 and a ratio of a total amount by mole of the active hydrogen group in compound (c) to a total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) is 0.1 to 10, exhibits high impact resistance and excellent tint performance while a high refractive index and a high Abbe number are maintained. The present invention has been completed based on this knowledge.

[0011]

[Modes for carrying out the Invention] In the present invention, the ratio of the total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) to the total amount by mole of episulfide group and epoxy group in



compound (a) is 0.001 to 2 and preferably 0.01 or greater and smaller than 1. The ratio of the total amount by mole of the substituents having an active hydrogen group in compound (c) to the total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) is 0.1 to 10 and preferably 0.5 or greater and smaller than 5.

[0012] When the ratio of the total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) to the total amount by mole of episulfide group and epoxy group in compound (a) exceeds 2, heat resistance and/or the refractive index of the resin obtained by curing by polymerization may occasionally decreases. When this ratio is smaller than 0.001, the effect of increasing impact resistance and/or improving tint performance which is the object of the present invention is not satisfactorily obtained, occasionally. When the ratio of the total amount by mole of the substituents having an active hydrogen group in compound (c) to the total amount by mole of NCO group and NCS group in compound (b) exceeds 10, heat resistance and/or the refractive index of the resin obtained by curing by polymerization may occasionally decreases. When this ratio is smaller than 0.1, the effect of increasing impact resistance and/or improving tint performance which is the object of the present invention is not satisfactorily obtained, occasionally, or a transparent resin is not obtained, occasionally.

[0013] In formula (1),  $R_1$  represents a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  each represent a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms or hydrogen atom. To achieve a high refractive index, it is preferable that  $R_1$  represents methylene group and  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  represent hydrogen atom in formula (1).

[0014] The polymerizable composition of the present invention is a composition comprising compound (a), compound (b) and compound (c). The composition may also comprise polyether oligomers and polysulfide oligomers such as dimers, trimers, tetramers and the like of these compounds, modified isocyanates such as isocyanate dimers, biurets and trimers, inorganic acids and organic acids which are added as the polymerization inhibitors, and organic compounds and inorganic compound such as solvents and other byproducts within the range that adverse effects are not exhibited.

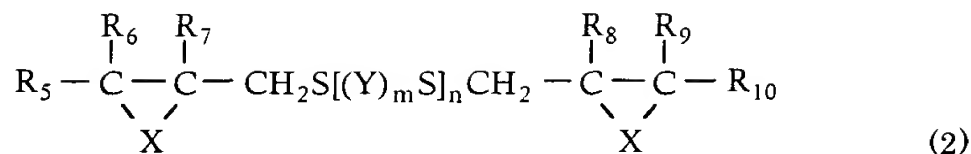
[0015] To the polymerizable composition of the present invention, resin modifiers may be added to improve the resin obtained from the composition, for example, to adjust the optical properties such as the refractive index and the like, to adjust physical properties such as impact resistance, the specific gravity and the like and to adjust the handling property such as viscosity of the polymerizable composition and the like.

[0016] Examples of the resin modifier include episulfide compounds other than episulfide compounds comprised in the composition of the present invention, mercaptoorganic acids, organic acids, organic acid anhydrides, acidic phosphoric acid esters, amino acids, mercaptoamines and olefins including (meth)acrylates and the like.

[0017] In the present invention, as compound (a), a compound represented by the following formula (2) is preferable:

[0018]

[Formula 4]

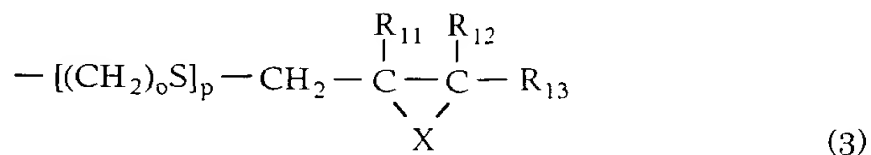


[0019] (In the above formula, R<sub>5</sub> to R<sub>10</sub> each represent a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms or hydrogen atom, X represents S or O, a number of S per a total number of S and O which constitute the three-membered ring is 50% or greater in average, Y represents a substituted or unsubstituted linear, branched or cyclic hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, a substituted or unsubstituted 1,4-dithiane group, an arylene group or an aralkylene group, m represents an integer of 0 to 2 and n represents an integer of 0 to 4.)

[0020] The substituent of the linear, branched or cyclic hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms which is represented by Y may have the following structure (3):

[0021]

[Formula 5]



(in the above formula, R<sub>11</sub> to R<sub>13</sub> represent hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, o represents an integer of 0 to 2, p represents an integer of 1 or 2, X represents S or O, and the number of S may be 50% or greater per the total number of S and O constituting the three-membered ring in average).

[0022] Preferable examples of compound (a) having one or more structure represented by formula (1) include:

linear aliphatic 2,3-epithiopropylthio compounds such as  
bis(2,3-epithiopropyl) sulfide, bis(2,3-epithiopropyl) disulfide,  
bis(2,3-epithio-propylthio)methane, 1,2-bis(2,3-epithiopropylthio)ethane,  
1,2-bis(2,3-epithiopropylthio)propane,  
1,3-bis(2,3-epithiopropylthio)propane,  
1,3-bis(2,3-epithiopropylthio)-2-methylpropane,  
1,4-bis(2,3-epithiopropylthio)-butane,  
1,4-bis(2,3-epithiopropylthio)-2-methylbutane,  
1,3-bis(2,3-epithio-propylthio)butane,  
1,5-bis(2,3-epithiopropylthio)pentane,  
1,5-bis(2,3-epithiopropylthio)-2-methylpentane,  
1,5-bis(2,3-epithiopropylthio)-3-thiapentane,  
1,6-bis(2,3-epithiopropylthio)hexane,  
1,6-bis(2,3-epithio-propylthio)-2-methylhexane,  
3,8-bis(2,3-epithiopropylthio)-3,6-dithiaoctane,  
1,2,3-tris(2,3-epithiopropylthio)propane,  
2,2-bis(2,3-epithio-propylthio)-1,3-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)propane,  
2,2-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-1-(2,3-epithiopropylthio)butane,  
1,5-bis(2,3-epithiopropylthio)-2-(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3-thiapenta  
ne,  
1,5-bis(2,3-epithiopropylthio)-2,4-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3-thia-p  
entane,  
1-(2,3-epithiopropylthio)-2,2-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-4-thiahexan  
e,  
1,5,6-tris(2,3-epithiopropylthio)-4-(2,3-epithiopropylthio-methyl)-3-thiahex  
ane,

1,8-bis(2,3-epithiopropylthio)-4-(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6-dithiaooctane,

1,8-bis(2,3-epithiopropylthio)-4,5-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6-dithiaooctane,

1,8-bis(2,3-epithiopropylthio)-4,4-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6-dithiaooctane,

1,8-bis(2,3-epithiopropylthio)-2,5-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6-dithiaooctane,

1,8-bis(2,3-epithiopropylthio)-2,4,5-tris(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6-dithiaooctane,

1,1,1-tris{[2-(2,3-epithiopropylthio)ethyl]thiomethyl}-2-(2,3-epithiopropylthio)ethane,

1,1,2,2-tetrakis{[2-(2,3-epithiopropylthio)ethyl]thiomethyl}ethane,

1,11-bis(2,3-epithiopropylthio)-4,8-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6,9-trithiaundecane,

1,11-bis(2,3-epithiopropylthio)-4,7-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6,9-trithiaundecane,

1,11-bis(2,3-epithiopropylthio)-5,7-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-3,6,9-trithiaundecane and the like;

[0023] alicyclic 2,3-epithiopropylthio compounds such as

1,3-bis(2,3-epithiopropylthio)cyclohexane,

1,4-bis(2,3-epithiopropylthio)cyclohexane,

1,3-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)cyclohexane,

1,4-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)cyclohexane,

2,5-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-1,4-dithiane,

2,5-bis{[2-(2,3-epithiopropylthio)ethyl]thiomethyl}-1,4-dithiane,

2,5-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)-2,5-dimethyl-1,4-dithiane and the like; aromatic 2,3-epithiopropylthio compounds such as 1,2-bis(2,3-epithiopropylthio)benzene, 1,3-bis(2,3-epithiopropylthio)benzene, 1,4-bis(2,3-epithiopropylthio)benzene, 1,2-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)benzene, 1,3-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)benzene, 1,4-bis(2,3-epithiopropylthiomethyl)benzene, bis[4-(2,3-epithiopropylthio)phenyl]-methane, 2,2-bis[4-(2,3-epithiopropylthio)phenyl]propane, bis[4-(2,3-epithiopropylthio)phenyl] sulfide, bis[4-(2,3-epithiopropylthio)phenyl] sulfone, 4,4'-bis(2,3-epithiopropylthio)biphenyl and the like; epithio compounds having mercapto group such as 3-mercaptopropylene sulfide, 4-mercaptobutene sulfide and the like; and the like compounds. However, compound (a) is not limited to the compounds described above as the examples. The above compounds may be used singly or as a mixture of two or more. Among the compounds described above as the examples, bis(2,3-epithiopropyl) sulfide and bis(2,3-epithiopropyl) disulfide are preferable and bis(2,3-epithiopropyl) disulfide is most preferable.

[0024] Preferable examples of compound (b) used in the present invention include monofunctional isocyanate compounds such as methyl isocyanate, ethyl isocyanate, n-propyl isocyanate, isopropyl isocyanate, n-butyl isocyanate, sec-butyl isocyanate, tert-butyl isocyanate, pentyl isocyanate, hexyl isocyanate, heptyl isocyanate, octyl isocyanate, decyl isocyanate, lauryl isocyanate, myristyl isocyanate, octadecyl isocyanate,

3-pentyl isocyanate, 2-ethylhexyl isocyanate, 2,3-dimethylcyclohexyl isocyanate, 2-methoxyphenyl isocyanate, 4-methoxyphenyl isocyanate,  $\alpha$ -methylbenzyl isocyanate, phenylethyl isocyanate, phenyl isocyanate, o-, m- and p-tolyl isocyanates, cyclohexyl isocyanate, benzyl isocyanate, isocyanatomethyl-bicycloheptane and the like;

[0025] aliphatic polyisocyanate compounds such as hexamethylene diisocyanate, 2,2-dimethylpentane diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexane diisocyanate, butene diisocyanate, 1,3-butadiene 1,4-diisocyanate, 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, 1,6,11-undecane triisocyanate, 1,3,6-hexamethylene triisocyanate, 1,8-diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octane, bis(isocyanatoethyl) carbonate, bis(isocyanatoethyl) ether, lysine diisocyanatomethyl ester, lysine triisocyanate, xylylene diisocyanate, bis(isocyanatoethyl)benzene, bis(isocyanatopropyl)benzene,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethylxylylene diisocyanate, bis(isocyanatobutyl)benzene, bis(isocyanatomethyl)naphthalene, bis(isocyanatomethyl)diphenyl ether, bis(isocyanatoethyl) phthalate, mesitylene triisocyanate, 2,6-di(isocyanatomethyl)furan and the like;

[0026] alicyclic polyisocyanate compounds such as isophorone diisocyanate, bis(isocyanatomethyl) cyclohexane, dicyclohexylmethane diisocyanate, cyclohexane diisocyanate, methylcyclohexane diisocyanate, dicyclohexyldimethylmethane diisocyanate, 2,2-dimethyldicyclohexyl-methane diisocyanate, 2,5-bis(isocyanatomethyl)bicyclo-[2,2,1]-heptane, 2,6-bis(isocyanatomethyl)bicyclo-[2,2,1]-heptane, 3,8-bis(isocyanato-methyl)tricyclodecane, 3,9-bis(isocyanatomethyl)tricyclodecane,

4,8-bis(isocyanatomethyl)tricyclodecane

4,9-bis(isocyanatomethyl)tricyclo-decane and the like;

[0027] aromatic polyisocyanate compounds such as phenylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, ethylphenylene diisocyanate, isopropylphenylene diisocyanate, dimethylphenylene diisocyanate, diethylphenylene diisocyanate, diisopropylphenylene diisocyanate, trimethylbenzene triisocyanate, benzene triisocyanate, biphenyl diisocyanate, toluidine diisocyanate, 4,4-diphenylmethane diisocyanate, 3,3-dimethyldiphenylmethane 4,4-diisocyanate, bibenzyl 4,4-diisocyanate, bis(isocyanatophenyl)ethylene, 3,3-dimethoxybiphenyl 4,4-diisocyanate, phenylisocyanatoethyl isocyanate, hexahydrobenzene diisocyanate, hexahydrodiphenylmethane 4,4-diisocyanate and the like;

[0028] isocyanate compound having sulfur such as bis(isocyanatoethyl) sulfide, bis(isocyanatopropyl) sulfide, bis(isocyanatohexyl) sulfide, bis(isocyanatomethyl) sulfone, bis(isocyanatomethyl) disulfide, bis(isocyanatoethyl) disulfide, bis(isocyanatopropyl) disulfide, bis(isocyanatomethylthio)methane, bis(isocyanatoethylthio)methane, bis(isocyanatoethylthio)ethane, bis(isocyanatomethylthio)ethane, 1,5-diisocyanato-2-isocyanatomethyl-3-thiapentane and the like;

[0029] isocyanate compounds derived from aromatic sulfides such as diphenyl sulfide 2,4-diisocyanate, diphenyl sulfide 4,4-diisocyanate, 3,3-dimethoxy-4,4-diisocyanatodibenzyl thioether, bis(4-isocyanatomethyl-benzene) sulfide, 4,4-methoxybenzenethioethylene glycol 3,3-diisocyanate and the like;

[0030] isocyanate compounds derived from aromatic disulfides such as diphenyl disulfide 4,4-diisocyanate, 2,2-dimethyldiphenyl disulfide



5,5-diisocyanate, 3,3-dimethyldiphenyl disulfide 5,5-diisocyanate, 3,3-dimethyldiphenyl disulfide 6,6-diisocyanate, 4,4-dimethyldiphenyl disulfide 5,5-diisocyanate, 3,3-dimethoxydiphenyl disulfide 4,4-diisocyanate, 4,4-dimethoxydiphenyl disulfide 3,3-diisocyanate and the like; and heterocyclic compounds having sulfur such as 2,5-diisocyanatothiophene, 2,5-bis(isocyanatomethyl)thiophene and the like; and

[0031] other compounds such as 2,5-diisocyanatotetrahydrothiophene, 2,5-bis(isocyanatomethyl)tetrahydrothiophene, 3,4-bis(isocyanatomethyl)-tetrahydrothiophene, 2,5-diisocyanato-1,4-dithiane, 2,5-bis(isocyanato-methyl)-1,4-dithiane, 4,5-diisocyanato-1,3-dithiolane, 4,5-bis(isocyanato-methyl)-1,3-dithiolane, 4,5-bis(isocyanatomethyl)-2-methyl-1,3-dithiolane and the like. However, compound (b) is not limited to the compounds described above as the examples. Compounds obtained by modification of the above compounds such as compounds substituted with a halogen such as chlorine, bromine and the like, compounds substituted with an alkyl group and substitution with an alkoxy group, compounds substituted with nitro group, compounds of the prepolymer type modified in combination with polyhydric alcohols, compounds modified with carbodiimides, compounds modified with ureas, compounds modified with biurets, compound obtained by the dimerization reaction and the trimerization reaction and the like can also be used.

[0032] Further examples of the compounds preferable as compound (b) include isothiocyanate compounds. The isothiocyanate compound is a compound which has one or more -NCS groups in one molecule and may

have sulfur atom other than the sulfur atom in NCS group.

[0033] Specific examples of the isothiocyanate compound include monofunctional isocyanate compounds such as methyl isothiocyanate, ethyl isothiocyanate, n-propyl isothiocyanate, isopropyl isothiocyanate, n-butyl isothiocyanate, sec-butyl isothiocyanate, tert-butyl isothiocyanate, pentyl isothiocyanate, hexyl isothiocyanate, heptyl isothiocyanate, octyl isothiocyanate, decyl isothiocyanate, lauryl isothiocyanate, myristyl isothiocyanate, octadecyl isothiocyanate, 3-pentyl isothiocyanate, 2-ethylhexyl isothiocyanate, 2,3-dimethylcyclohexyl isothiocyanate, 2-methoxyphenyl isothiocyanate, 4-methoxyphenyl isothiocyanate,  $\alpha$ -methylbenzyl isothiocyanate, phenylethyl isothiocyanate, phenyl isothiocyanate, o-, m- and p-tolyl isothiocyanates, cyclohexyl isothiocyanate, benzyl isothiocyanate, isothiocyanatomethylbicycloheptane and the like;

[0034] aliphatic polyisothiocyanate compounds such as 1,6-diisothiocyanatohexane and p-phenyleneisopropylidene diisothiocyanate and the like; alicyclic polyisothiocyanate compounds such as cyclohexane diisothiocyanate, diisothiocyanatomethylbicycloheptane and the like; and aromatic diisothiocyanate compounds such as 1,2-diisothiocyanatobenzene, 1,3-diisothiocyanatobenzene, 1,4-diisothiocyanatobenzene, 2,4-diisothiocyanatotoluene, 2,5-diisothiocyanato-m-xylene, 4,4-diisothiocyanato-1,1-biphenyl, 1,1-methylenebis(4-isothiocyanatobenzene), 1,1-methylenebis-(4-isothiocyanato-2-methylbenzene), 1,1-methylenebis(4-isothiocyanato-3-methylbenzene), 1,1-(1,2-ethandiyl)bis(isothiocyanatobenzene),

4,4-diisothiocyanatobenzophenone,  
 4,4-diisothiocyanato-3,3-dimethyl-benzophenone, diphenyl ether  
 4,4-diisothiocyanate, diphenylamine 4,4-diisothiocyanate and the like; and  
 [0035] carbonyl isothiocyanate compounds such as 1,3-benzene  
 dicarbonyldiisothiocyanate, 1,4-benzene dicarbonyldiisothiocyanate,  
 (2,2-pyridine) 4,4-dicarbonyldiisothiocyanate and the like. However,  
 compound (b) is not limited to the compounds described above as the  
 examples.

[0036] Still further examples of the compounds preferable as compound  
 (b) include isothiocyanate compounds having one or more sulfur atoms in  
 addition to isothiocyanate group. Examples of such compounds include  
 aliphatic isothiocyanate compounds having sulfur atom such as  
 thiobis(3-isothiocyanatopropane), thiobis(2-isothiocyanatoethane),  
 dithiobis(2-isothiocyanatoethane) and the like; aromatic isothiocyanato  
 compounds having sulfur atom such as  
 1-isothiocyanato-4-[(2-isothiocyanato)-sulfonyl]benzene,  
 thiobis(4-isothiocyanatobenzene), sulfonylbis(4-isothiocyanatobenzene),  
 dithiobis(4-isothiocyanatobenzene) and the like; and heterocyclic  
 compounds having sulfur atom such as 2,5-diisothiocyanatothiophene,  
 2,5-diisothiocyanato-1,4-dithiane and the like. However, compound (b) is  
 not limited to the compounds described above as the examples.  
 Compounds obtained by modification of the above compounds such as  
 compounds substituted with a halogen such as chlorine, bromine and the  
 like, compounds substituted with an alkyl group, compounds substituted  
 with an alkoxy group, compounds substituted with nitro group,  
 compounds of the prepolymer type modified in combination with

polyhydric alcohols, compounds modified with carbodiimides, compounds modified with ureas, compounds modified with biurets, compound obtained by the dimerization reaction and the trimerization reaction and the like may also be used.

[0037] Still further examples of the compounds preferable as compound (b) include isothiocyanate compounds having isocyanate group. Examples of such compounds include aliphatic and alicyclic compounds such as 1-isocyanato-6-isothiocyanatohexane, 1-isocyanato-4-isothiocyanato-cyclohexane and the like; aromatic compounds such as 1-isocyanato-4-isothiocyanatobenzene, 4-methyl-3-isocyanato-1-isothiocyanatobenzene and the like; heterocyclic compounds such as 2-isocyanato-4,6-diisothiocyanato-1,3,5-triazine and the like; and compounds having sulfur atom other than the sulfur atom in isothiocyanate group such as 4-isocyanato-4'-isothiocyanatodiphenyl sulfide, 2-isocyanato-2'-isothiocyanatodiethyl sulfide and the like. However, compound (b) is not limited to the compounds described above as the examples. Compounds obtained by modification of the above compounds such as compounds substituted with a halogen such as chlorine, bromine and the like, compounds substituted with an alkyl group, compounds substituted with an alkoxy group, compounds substituted with nitro group, compounds of the prepolymer type modified in combination with polyhydric alcohols, compounds modified with carbodiimides, compounds modified with ureas, compounds modified with biurets, compound obtained by the dimerization reaction and the trimerization reaction and the like may also be used.

[0038] The iso(thio)cyanate compounds may be used singly or as a

mixture of two or more.

[0039] In the present invention, preferable examples of compound (c) include monools and polyols having the functionality of one or greater including compounds having phenolic hydroxyl groups. Compounds having sulfur atom in the molecule are also included. Specific examples of the monofunctional compound include aliphatic monofunctional alcohol compounds such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, pentanol, isoamyl alcohol, hexanol, heptanol, octanol, nonyl alcohol, decanol, dodecyl alcohol, cetyl alcohol, isotridecyl alcohol, stearyl alcohol, 2-ethyl-1-hexanol, allyl alcohol, methoxyethanol, ethoxyethanol, phenoxyethanol, cyclopropanol, cyclobutanol, cyclopentanol, cyclohexanol, cyclooctanol, benzyl alcohol, phenylethyl alcohol, methylcyclohexanol, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, methyl lactate, ethyl lactate, butyl lactate and the like; and aromatic monofunctional phenol compounds such as phenol, cresol, ethylphenol, methoxyphenol, ethoxyphenol, methoxyethylphenol, cumylphenol, phenoxyphenol, tert-butylphenol, naphthol and the like.

[0040] Examples of the polythiol compound having the functionality of two or greater include polyols such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, butylene glycol, neopentyl glycol, glycerol, trimethylolethane, trimethylolpropane, butanetriol, 1,2-methylglycoside, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, sorbitol, erythritol, sleitol, mannitol, ribitol, arabinitol, xylytol, allitol, dorsitol, glycol, inositol, hexanetriol, triglycerol, triethylene glycol, polyethylene glycol, tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate, cyclobutanediol, cyclopentanediol, cyclohexanediol, cycloheptanediol, cyclooctanediol,

cyclohexanedimethanol, hydroxypropylcyclohexanol,  
bicyclo[4,3,0]-nonanediol, dicyclohexanediol, tricyclo[5,3,1,1]dodecanediol,  
bicyclo[4,3,0]-nonanedimethanol, dicyclohexanediol,  
tricyclo[5,3,1,1]dodecanediethanol, spiro[3,4]octanediol,  
butylcyclohexanediol, 1,1-bicyclohexylidenediol, cyclohexanetriol, multitol,  
lactitol, dihydroxynaphthalene, trihydroxy-naphthalene,  
tetrahydroxynaphthalene, dihydroxybenzene, benzenetriol,  
biphenyltetraol, trihydroxyphenanthrene, bisphenol A, bisphenol F,  
xylylene glycol, bis(2-hydroxyethoxy)benzene, bisphenol A  
bis(2-hydroxyethyl ether), tetrabromobisphenol A, tetrabromobisphenol A  
bis(2-hydroxyethyl ether), dibromoneopentyl glycol and the like;  
condensation products of the polyols described above with organic  
polybasic acids such as oxalic acid, glutamic acid, adipic acid, acetic acid,  
propionic acid, phthalic acid, isophthalic acid, salicylic acid, pyromellitic  
acid, 3-bromopropionic acid, 2-bromoglycolic acid, dicarboxycyclohexane,  
butanetetracarboxylic acid, bromophthalic acid and the like; and products  
of the addition reaction of the polyols described above with alkylene oxides  
such as ethylene oxide and propylene oxide; and the like compounds.  
However, the monool and polyol compounds are not limited to the  
compound described above as the examples. Compounds obtained by  
substitution with halogens such as chlorine, bromine and the like may  
also be used. The compounds described above may be used singly or as a  
mixture of two or more.

[0041] Examples of the monool and polyol compounds having sulfur  
atom include bis[4-(hydroxyethoxy)phenyl] sulfide,  
bis[4-(2-hydroxypropoxy)-phenyl] sulfide,

bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl] sulfide,  
 bis[4-(4-hydroxycyclohexyloxy)phenyl] sulfide,  
 bis[2-methyl-4-(hydroxyethoxy)-6-butylphenyl] sulfide, compounds  
 obtained by addition of 3 molecules or less in average of ethylene oxide  
 and/or propylene oxide to one hydroxyl group of the above compounds,  
 bis(2-hydroxyethyl) sulfide, 1,2-bis(2-hydroxyethylmercapto)ethane,  
 bis(2-hydroxyethyl) disulfide, 1,4-dithiane-2,5-diol,  
 bis(2,3-dihydroxypropyl) sulfide, tetrakis(4-hydroxy-2-thiabutyl)methane,  
 bis(4-hydroxyphenyl) sulfone (bisphenol S), tetrabromobisphenol S,  
 tetramethylbisphenol S, 4,4-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol),  
 1,3-bis(2-hydroxyethylthioethyl)cyclohexane and the like. However, the  
 monool and polyol compounds having sulfur atom are not limited to the  
 compounds described above as the examples. Compounds obtained by  
 substitution with halogens such as chlorine, bromine and the like may  
 also be used. The compounds described above may be used singly or as a  
 mixture of two or more.

[0042] Examples of compound (c) further include mono- and polythiol  
 compounds. The thiol compounds include compounds having at least one  
 sulfur atom in addition to the sulfur atom in the mercapto group.  
 Specific examples of the preferable monofunctional thiol compound  
 include aliphatic mercaptan compounds such as methyl mercaptan, ethyl  
 mercaptan, propyl mercaptan, butyl mercaptan, octyl mercaptan, dodecyl  
 mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, hexadecyl mercaptan, octadecyl  
 mercaptan, cyclohexyl mercaptan, benzyl mercaptan, ethylphenyl  
 mercaptan and the like; and aromatic mercaptan compounds such as  
 thiophenol, mercaptotoluene and the like.

[0043] Examples of the polythiol compounds having the functionality of 2 or greater include 1,1-propanedithiol, 1,2-propanedithiol, 1,3-propanedithiol, 2,2-propanedithiol, 1,6-hexanedithiol, 1,2,3-propanetriol, 1,1-cyclohexanedithiol, 1,2-cyclohexanedithiol, 2,2-dimethylpropane-1,3-dithiol, 3,4-dimethoxybutane-1,2-dithiol, 2-methylcyclohexane-2,3-dithiol, 1,1-bis(mercaptomethyl)cyclohexane, thiomalic acid bis(2-mercaptoethyl ester), 2,3-dimercapto-1-propanol (2-mercaptoacetate), 2,3-dimercapto-1-propanol (3-mercaptopropionate), diethylene glycol bis(2-mercaptoacetate), diethylene glycol bis(3-mercaptopropionate), 1,2-dimercaptopropyl methyl ether, 2,3-dimercaptopropyl methyl ether, 2,2-bis(mercaptomethyl)-1,3-propanedithiol, bis(2-mercaptoethyl) ether, ethylene glycol bis(2-mercaptoacetate), ethylene glycol bis(3-mercaptopropionate), trimethylolpropane bis(2-mercaptoacetate), trimethylolpropane bis(3-mercaptopropionate), pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), tetrakis(mercapto-methyl)methane and the like;

[0044] aromatic polythiols such as 1,2-dimercaptobenzene, 1,3-dimercaptobenzene, 1,4-dimercaptobenzene, 1,2-bis(mercaptomethyl)-benzene, 1,3-bis(mercaptomethyl)benzene, 1,4-bis(mercaptomethyl)-benzene, 1,2-Bis(mercaptoethyl)benzene, 1,3-bis(mercaptoethyl)benzene, 1,4-bis(mercaptoethyl)benzene, 1,2,3-trimercaptobenzene, 1,2,4-trimercaptobenzene, 1,3,5-trimercaptobenzene, 1,2,3-tris(mercapto-methyl)benzene, 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene, 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene,



1,2,3-tris(mercaptoethyl)benzene, 1,2,4-tris(mercaptoethyl)benzene,  
 1,3,5-tris(mercaptoethyl)benzene, 2,5-toluenedithiol, 3,4-toluenedithiol,  
 1,3-di(p-methoxyphenyl)propane-2,2-dithiol,  
 1,3-diphenylpropane-2,2-dithiol, phenylmethane-1,1-dithiol,  
 2,4-di(p-mercaptophenyl)pentane and the like;

[0045] polyols having a heterocyclic structure such as  
 2-methylamino-4,6-dithiol-sym-triazine and the like; and aromatic  
 polythiol compounds having sulfur atom in addition to the sulfur atom in  
 the mercapto group such as 1,2-bis(mercaptoethylthio)benzene,  
 1,3-bis(mercaptoethylthio)-benzene, 1,4-bis(mercaptoethylthio)benzene,  
 1,2,3-tris(mercapto-methylthio)benzene,  
 1,2,4-tris(mercaptomethylthio)benzene,  
 1,3,5-tris(mercaptomethylthio)benzene,  
 1,2,3-tris(mercaptoethylthio)benzene,  
 1,2,4-tris(mercaptoethylthio)benzene,  
 1,3,5-tris(mercaptoethylthio)-benzene, compounds having substituents on  
 the nucleus of the above compounds and the like compounds;

[0046] bis(mercaptomethyl) sulfide, bis(mercaptoethyl) sulfide,  
 bis(mercaptopropyl) sulfide, bis(mercaptomethylthio)methane,  
 bis(2-mercaptoethylthio)methane, bis(3-mercaptopropylthio)methane,  
 1,2-bis(mercaptomethylthio)ethane, 1,2-bis(2-mercaptoethylthio)ethane,  
 1,2-bis(3-mercaptopropyl)ethane, 1,3-bis(mercaptomethylthio)propane,  
 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)propane,  
 1,3-bis(3-mercaptopropylthio)propane,  
 1,2,3-tris(mercaptomethylthio)propane,  
 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)-propane,

1,2,3-tris(3-mercaptopropylthio)propane,  
 1,2-bis[(2-mercaptoethyl)thio]-3-mercaptopropane,  
 4,8-dimercaptomethyl-1,11-mercapto-3,6,9-trithiaundecane,  
 4,7-dimercaptomethyl-1,11-mercapto-3,6,9-trithiaundecane,  
 5,7-dimercaptomethyl-1,11-mercapto-3,6,9-trithia-undecane,  
 tetrakis(mercaptopomethylthiomethyl)methane,  
 tetrakis(2-mercaptoethylthiomethyl)methane,  
 tetrakis(3-mercaptopropylthiomethyl)-methane, bis(2,3-dimercaptopropyl)  
 sulfide, bis(1,3-dimercaptopropyl) sulfide, 2,5-dimercapto-1,4-dithiane,  
 2,5-dimercaptomethyl-1,4-dithiane,  
 2,5-dimercaptomethyl-2,5-dimethyl-1,4-dithiane, bis(mercaptopomethyl)  
 disulfide, bis(mercaptoethyl) disulfide, bis(mercaptopropyl) disulfide, the  
 like compounds and esters of these compounds with thioglycolic acids and  
 mercaptopropionic acids:

[0047] aliphatic polythiol compounds having sulfur atom in addition to  
 the sulfur atom in the mercapto group such as hydroxymethyl sulfide  
 bis(2-mercaptoacetate), hydroxymethyl sulfide bis(3-mercaptopropionate),  
 hydroxyethyl sulfide bis(2-mercaptoacetate), hydroxyethyl sulfide  
 bis(3-mercaptopropionate), hydroxypropyl sulfide bis(2-mercaptoacetate),  
 hydroxypropyl sulfide bis(3-mercaptopropionate), hydroxymethyl disulfide  
 bis(2-mercaptoacetate), hydroxymethyl disulfide  
 bis(3-mercapto-propionate), hydroxyethyl disulfide bis(2-mercaptoacetate),  
 hydroxyethyl disulfide bis(3-mercaptopropionate), hydroxypropyl disulfide  
 bis(2-mercaptoacetate), hydroxypropyl disulfide bis(3-mercaptopropionate),  
 2-mercaptoethyl ether bis(2-mercaptoacetate), 2-mercaptoethyl ether  
 bis(3-mercaptopropionate), 1,4-dithiane-2,5-diol bis(2-mercaptoacetate),

1,4-dithiane-2,5-diol bis(3-mercaptopropionate), thiodiglycolic acid bis(2-mercaptoethyl ester), thiodipropionic acid bis(2-mercaptoethyl ester), 4,4-thiodibutyric acid bis(2-mercaptoethyl ester), dithiodiglycolic acid bis(2-mercaptoethyl ester), dithiodipropionic acid bis(2-mercaptoethyl ester), 4,4-dithiodibutyric acid bis(2-mercaptoethyl ester), thiodiglycolic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester), thiodipropionic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester), dithioglycolic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester), dithiodipropionic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester) and the like; and heterocyclic compound having sulfur atom in addition to the sulfur atom in the mercapto group such as 3,4-thiophenedithiol, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol and the like. However, the mono- and polythiol compounds as compound (c) are not limited to the compounds described above as the examples. Compounds obtained by substitution of the polythiol compounds with halogens such as chlorine, bromine and the like may also be used. The compounds described above may be used singly or as a mixture of two or more.

[0048] Examples of the mercapto compound having hydroxyl group include 2-mercaptoethanol, 3-mercapto-1,2-propanediol, glycerol di(mercaptoacetate), 1-hydroxy-4-mercaptopcyclohexane, 2,4-dimercapto-phenol, 2-mercaptohydroquinone, 4-mercaptophenol, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, 1,2-dimercapto-1,3-butanediol, pentaerythritol tris(3-mercaptopropionate), pentaerythritol mono(3-mercaptopropionate), pentaerythritol bis(3-mercaptopropionate), pentaerythritol tris(thioglycolate), dipentaerythritol pentakis(3-mercaptopropionate), hydroxymethyl-tris(mercaptoethylthiomethyl)-methane,

1-hydroxyethylthio-3-mercaptoethylbenzene and the like. However, the mercapto compound having hydroxyl group is not limited to the compound described above as the examples. Compounds obtained by substitution with halogens such as chlorine and bromine may also be used. The compounds described above may be used singly or as a mixture of two or more.

[0049] Specific examples of the mono- and polyamine compounds preferable as compound (c) include (1) monofunctional primary amine compounds such as ethylamine, n-propylamine isopropylamine n-butylamine, sec-butylamine, tert-butylamine, pentylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, decylamine, laurylamine, myristylamine, 3-pentylamine, 2-ethylhexylamine, 1,2-dimethylhexylamine, allylamine, aminomethylbicycloheptane, cyclopentylamine, cyclohexylamine, 2,3-dimethylcyclohexylamine, aminomethylcyclohexane, aniline, benzylamine, phenethylamine, 2-, 3- and 4-methylbenzylamines, o-, m- and p-methylanilines, o-, m- and p-ethylanilines, aminomorpholine, naphthylamine, furfurylamine,  $\alpha$ -aminodiphenylmethane, toluidine, aminopyridine, aminophenol, aminoethanol, 1-aminopropanol, 2-aminopropanol, aminobutanol, aminopentanol, aminohexanol, methoxyethylamine, 2-(2-aminoethoxy)ethanol, 3-ethoxypropylamine, 3-propoxypropylamine, 3-butoxypropylamine, 3-isopropoxypropylamine, 3-isobutoxypropylamine, 2,2-diethoxyethylamine and the like; and

[0050] Primary polyamine compounds such as ethylenediamine, 1,2- and 1,3-diaminopropanes, 1,2-, 1,3- and 1,4-diaminobutanes, 1,5-diaminopentane, 1,6-diaminohexane, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminodecane, 1,2-, 1,3- and

1,4-diaminocyclohexanes, 4,4'-diaminodicyclohexylmethane, o-, m- and p-diaminobenzenes, 3,4- and 4,4'-diaminobenzophenones, 3,4- and 4,4'-diaminodiphenyl ethers, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenyl sulfide, 3,3'- and 4,4'-diaminodiphenyl sulfones, 2,7-diaminofluorene, 1,5-, 1,8- and 2,3-diaminonaphthalenes, 2,3-, 2,6- and 3,4-diaminopyridines, 2,4- and 2,6-diaminotoluenes, m- and p-xylylenediamines, isophoronediamine, diaminomethylbicycloheptane, 1,3- and 1,4-diaminomethylcyclohexanes, 2- and 4-aminopiperidines, 2- and 4-aminomethylpiperidines, 2- and 4-aminoethylpiperidines, N-aminoethylmorpholine, N-aminopropyl-morpholine and the like;

[0051] (2) monofunctional secondary amines such as diethylamine, dipropylamine, di-n-butylamine, di-sec-butylamine, diisobutylamine, di-n-pentylamine, di-3-pentylamine, dihexylamine, dioctylamine, di(2-ethylhexyl)amine, methylhexylamine, diallylamine, N-methylallylamine, piperidine, pyrrolidine, diphenylamine, N-methylphenylamine, N-ethylphenylamine, dibenzylamine, N-methylbenzylamine, N-ethylbenzylamine, dicyclohexylamine, N-methylaniline, N-ethylaniline, dinaphthylamine, 1-methylpiperadine, morpholine and the like; and

[0052] secondary polyamine compounds such as N,N'-dimethyl-ethylenediamine, N,N'-dimethyl-1,2-diaminopropane, N,N'-dimethyl-1,3-diaminopropane, N,N'-dimethyl-1,2-diaminobutane, N,N'-dimethyl-1,3-diaminobutane, N,N'-dimethyl-1,4-diaminobutane, N,N'-dimethyl-1,5-diaminopentane, N,N'-dimethyl-1,6-diaminohexane, N,N'-dimethyl-1,7-diaminoheptane, N,N'-diethylethylenediamine, N,N'-diethyl-1,2-diaminopropane, N,N'-diethyl-1,3-diaminopropane,

N,N'-diethyl-1,2-diaminobutane,                      N,N'-diethyl-1,3-diaminobutane,  
 N,N'-diethyl-1,4-diaminobutane,                      N,N'-diethyl-1,5-diaminopentane,  
 N,N'-diethyl-1,6-diaminohexane,                      N,N'-diethyl-1,7-diaminoheptane,  
 piperadine,                      2-methylpiperadine,                      2,5-dimethylpiperadine,  
 2,6-dimethylpiperadine,                      homopiperadine,                      1,1-di-(4-piperidyl)methane,  
 1,2-di-(4-piperidyl)ethane,                      1,3-di-(4-piperidyl)propane,  
 1,4-di-(4-piperidyl)butane, tetramethyl-guanidine and the like. However,  
 the mono- and polyamines are not limited to the compounds described  
 above as the examples. The above compounds may be used singly or as a  
 mixture or two or more.

[0053] Specific examples of the preferable epoxy resin which can be  
 added as the resin modifier include epoxy compounds derived from  
 phenols which are obtained by condensation reaction of polyhydric  
 phenols such as bisphenol A glycidyl ether and the like with epihalohydrin  
 compounds; epoxy compounds derived from alcohols which are obtained by  
 condensation of polyhydric alcohols such as hydrogenated bisphenol A  
 glycidyl ether and the like with epihalohydrin compounds; epoxy  
 compounds derived from glycidyl esters which are obtained by  
 condensation of polybasic organic acid compounds such as  
 3,4-epoxycyclohexylmethyl                      3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate,  
 1,2-hexahydro-phthalic acid diglycidyl ester and the like with  
 epihalohydrin compounds; epoxy compounds derived from amines which  
 are obtained by condensation of primary and secondary diamine  
 compounds with epihalohydrin compounds; aliphatic polyfunctional epoxy  
 compounds such as vinylcyclohexene diepoxide and the like; and the like  
 compounds. However, the epoxy resin is not limited to the compounds

described above as the examples. The epoxy resins may be used singly or as a mixture of two or more.

[0054] Specific examples of the preferable mercaptoorganic acid compound include thioglycolic acid, 3-mercaptopropionic acid, thioacetic acid, thiolactic acid, thiomalic acid, thiosalicylic acid and the like. However, the mercaptoorganic acid compound is not limited to the compounds described above as the examples. The mercaptoorganic acid compounds may be used singly or as a mixture of two or more.

[0055] Specific examples of the preferable organic acid and organic acid anhydride include monofunctional organic acids such as organic acids derived from hydrocarbons such as formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, benzoic acid and the like, monofunctional organic acids derived from these acids by substitution with halogens, nitro group, cyano group and the like; acid anhydrides such as trifluoroacetic anhydride, chloroacetic anhydride, dichloroacetic anhydride, trichloroacetic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methylhexahydro-phthalic anhydride, methyltetrahydrophthalic anhydride, methyl-norbornenecarboxylic acid anhydride, methylnorbornanecarboxylic acid anhydride, maleic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic anhydride and the like; difunctional organic acids such as phthalic acid, succinic acid and the like; organic acids having sulfur such as thiodiglycolic acid, thiodipropionic acid, dithiodipropionic acid and the like; and the like compounds. However, the organic acid and the organic acid anhydride are not limited to the compounds described above as the examples. The organic acids and the organic acid anhydrides may be used singly or as a mixture of two or more.

[0056] Specific examples of the preferable olefins include (meth)acrylate compounds such as benzyl acrylate, benzyl methacrylate, butoxyethyl acrylate, butoxymethyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, phenoxyethyl acrylate, phenoxyethyl methacrylate, phenyl methacrylate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol diacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol diacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, neopentyl glycol diacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, ethylene glycol bisglycidyl acrylate, ethylene glycol bisglycidyl methacrylate, bisphenol A diacrylate, bisphenol A dimethacrylate, 2,2-bis(4-acryloxyethoxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-methacryloxyethoxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-acryloxydiethoxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propane, bisphenol F diacrylate, bisphenol F dimethacrylate, 1,1-bis(4-acryloxyethoxyphenyl)methane, 1,1-bis(4-methacryloxyethoxyphenyl)methane, 1,1-bis(4-acryloxydiethoxyphenyl)methane, 1,1-bis(4-methacryloxydiethoxyphenyl)methane, dimethyloltricyclodecane diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, trimethylpropane trimethacrylate, glycerol diacrylate, glycerol dimethacrylate, pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol tetramethacrylate, methyl thioacrylate, methyl thiomethacrylate, phenyl thioacrylate, benzyl thiomethacrylate, xylylenedithiol diacrylate,



xylylenedithiol dimethacrylate, mercaptoethyl sulfide diacrylate, mercaptoethyl sulfide dimethacrylate and the like;

[0057] allyl compounds such as allyl glycidyl ether, diallyl phthalate, diallyl terephthalate, diallyl isophthalate, diallyl carbonate, diethylene glycol bisallyl carbonate and the like; vinyl compounds such as styrene, chlorostyrene, methylstyrene, bromostyrene, dibromostyrene, divinylbenzene, 3,9-divinylspirobi(m-dioxane) and the like; diisopropenyl-benzene; and the like compounds. However, the olefin is not limited to the compounds described above as the examples. The olefins may be used singly or as a mixture of two or more.

[0058] Any of the several types of the resin modifiers described above may be used singly or as a mixture of two or more.

[0059] The polymerizable composition of the present invention is polymerized in the presence or absence of a curing catalyst under heating or while being left standing at the ordinary temperature and a resin can be prepared. As the curing catalyst used in the present invention, amines other than the compounds used as compound (c) of the present invention, phosphines, Lewis acids, radical polymerization catalysts, cation polymerization catalysts and the like compounds are generally used.

[0060] Specific examples of the preferable curing catalyst include aliphatic and aromatic tertiary amines such as triethylamine, tri-n-butylamine, tri-n-hexylamine, N,N-diisopropylethylamine, triethylene-diamine, triphenylamine, N,N-dimethylethanolamine, N,N-diethyl-ethanolamine, N,N-dibutylethanolamine, triethanolamine, N-ethyl-diethanolamine, N,N-dimethylbenzylamine,

N,N-diethylbenzylamine, tribenzylamine, N-methyldibenzylamine,  
 N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-diethylcyclohexylamine,  
 N,N-dimethylbutylamine, N-methyl-dicyclohexylamine,  
 N-methylmorpholine, N-isopropylmorpholine, pyridine, quinoline,  
 N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline,  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines,  
 2,2'-bipyridyl, 1,4-dimethylpiperadine, dicyandiamide,  
 tetramethyl-ethylenediamine, hexamethylenetetramine,  
 1,8-diazabicyclo(5,4,0)-7-undecene,  
 2,4,6-tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol and the like, phosphines such  
 as trimethylphosphine, triethylphosphine, tri-n-propylphosphine,  
 triisopropylphosphine, tri-n-butylphosphine, triphenyl-phosphine,  
 tribenzylphosphine, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane,  
 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane and the like; Lewis acids such as  
 dimethyltin dichloride, dibutyltin dichloride, dibutyltin dilaurate,  
 tetrachlorotin, dibutyltin oxide, zinc chloride, zinc acetylacetonate,  
 aluminum chloride, aluminum fluoride, triphenylaluminum,  
 tetrachlorotitanium, calcium acetate and the like; radical polymerization  
 catalysts such as 2,2'-azobis(2-cyclopropylpropionitrile),  
 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile),  
 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), t-butylperoxy 2-ethylhexanoate,  
 n-butyl 4,4'-bis(t-butylperoxy)valerate, t-butyl peroxybenzoate and the  
 like; and cationic polymerization catalysts such as diphenyliodonium  
 hexafluorophosphate, diphenyliodonium hexafluoroarsenate,  
 diphenyliodonium hexafluoroantimonate, triphenyl-sulfonium  
 tetrafluoroborate, triphenylsulfonium hexafluorophosphate,  
 triphenylsulfonium hexafluoroarsenate and the like. However, the

curing catalyst is not limited to the compounds described above as the examples.

[0061] The curing catalysts may be used singly or as a mixture of two or more. The amount of the curing catalyst added to the composition is in the range of 0.001 to 10% by weight and preferably in the range of 0.01 to 1% by weight of the total amount by weight of the composition comprising the epoxy compound or the episulfide compound represented by formula (1). When the amount of the curing catalyst is less than 0.001% by weight, the effect of the curing catalyst is small and insufficient polymerization occasionally takes place. When the amount exceeds 10% by weight, problems such as a decrease in pot life and deterioration in transparency, optical properties or weatherability may occasional arise.

[0062] The typical process of polymerization for obtaining the resin of the present invention such as plastic lenses is polymerization by casting. Into a cavity in a mold held by gaskets or tapes, the polymerizable composition of the present invention is cast, where necessary, after mixing with the curing catalyst and the resin modifier. It causes no problems that additional treatments such as degassing are conducted before or after the casting, where necessary.

[0063] Then, the polymerizable composition is cured by heating in an apparatus which can be heated such as an oven or in water and the resin obtained by the curing can be taken out.

[0064] The process and the conditions of the polymerization for obtaining the resin of the present invention are varied depending on the type and the amount of the used curing catalyst and the like and the type and the relative amounts of the monomers and cannot be generally decided.

[0065] The condition of the polymerization of the polymerizable composition of the present invention which has been placed into the mold by heating is varied to a great extent depending on the type of compound (a), compound (b) and compound (c), the type of the resin modifier, the type of the curing catalyst, the shape of the mold and the like and cannot be limited. The polymerization is conducted by heating at a temperature of about -50 to 200°C for about 0.1 to 100 hours.

[0066] In some cases, an advantageous result can be obtained by polymerizing the composition for 1 to 80 hours while the temperature is maintained or gradually raised in the range of 10 to 150°C.

[0067] It is also possible that the polymerization time of the polymerizable composition of the present invention is decreased by irradiating the composition by ultraviolet light or the like. In this case, a curing catalyst or the like such as a radical polymerization catalyst or the like may be added.

[0068] When the resin of the present invention is molded, various substances such as chain extenders, crosslinking agents, light stabilizers, ultraviolet light absorbents, antioxidants, agents for preventing coloring which are not used in the present invention, dyes, fillers, internal and external mold releases, internal and external adhesion improvers, compounds having hydroxyl group as the agents for improving tint performance and the like may be added or used for treating the resin in accordance with the object in a manner similar to conventional molding processes.

[0069] The molded resin which is taken out may be treated by annealing, where necessary. The resin of the present invention can be formed into

molded articles having various shapes by suitably selecting the mold in the polymerization by casting and can be used for various applications such as optical materials such as spectacle lenses, camera lenses, light emitting diodes (LED) and the like and as a transparent resin. In particular, the resin is advantageously used as optical materials such as spectacle lenses, camera lenses and the like.

[0070] The lens obtained by using the optical material of the present invention may be subjected to physical and chemical treatments such as surface polishing, antistatic treatments, hard coat treatments, coating treatments for preventing reflection, tinting treatments and the like to achieve improvements such as prevention of reflection, achieving a high hardness, improvement in wear resistance, improvement in chemical resistance, prevention of clouding, improvement in variety in the fashion and the like, where necessary.

[0071]

[Example] In the following, the present invention will be described more specifically with reference to examples. Among various properties of an obtained resin, the refractive index, the Abbe number, the heat resistance, the impact resistance and the tint performance were evaluated in accordance with the following methods.

[0072] Refractive index (nd) and Abbe number (vd): The refractive index and the Abbe number were measured at 20°C using a Purfrich refractometer.

Heat resistance: Tg was measured in accordance with the TMA penetration method (the load: 50 g; the size of the tip of the pin: 0.5 mmφ; the speed of temperature elevation: 10°C/min).

Impact resistance: The impact resistance was measured by dropping iron balls having various weights on the central portion of a prepared lens from the height of 127 cm. The maximum weight of the ball which did not cause fracture of the lens was used as the impact resistance. The lens had a thickness of 1.00 mm at the central portion.

Tint performance: A resin molded to a plate shape having a thickness of 9 mm was treated with an aqueous solution prepared by dissolving disperse dyes for lenses, i.e., 1.5 g of "MLP-Blue", 2.0 g of "MLP-Yellow" and 1.5 g of "MLP-Red", which were manufactured by Mitsui Toatsu Senryo Co., Ltd., in 1000 ml of pure water at 90°C for 5 minutes. The treated resin was visually observed and evaluated in accordance with the following criteria: poor, when the tint was poor; fair, when some tint was found; good, when the tint was improved; and excellent, when the tint was excellent.

[0073] Among the compounds used as compound (a) in Examples and Comparative Examples, bis(2,3-epithiopropyl) disulfide will be referred to as compound (A), bis(2,3-epithiopropyl) sulfide will be referred to as compound (B) and 4,8- (or 5,7- or 4,7-)bis(4,5-epithio-2-thiapentyl)-1,11-bis(3,4-epithio-1-thiabutyl)-3,6,9-trithiaundecane will be referred to as compound (C).

[0074] Among the compounds used as compound (b), m-xylene diisocyanate will be referred to as compound (D), diisocyanatomethyl-bicycloheptane will be referred to as compound (E), bis(isocyanatomethyl)-methane will be referred to as compound (F), phenyl isocyanate will be referred to as compound (G) and cyclohexyl isocyanate will be referred to as compound (H).

[0075] Among the compounds used as compound (c), 4-mercaptomethyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctane will be referred to as compound (I), 4,7- (or 4,8- or 5,7-)dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecane will be referred to as compound (J), 1,2,3-trimercaptopropane will be referred to as compound (K), 2,5-dimercapto-1,4-dithiane will be referred to as compound (L), 2,3-dimercapto-1-propanol will be referred to as compound (M), m-xylylenediamine will be referred to as compound (N) and benzylamine will be referred to as compound (O).

[0076] Example 1

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (I) as compound (c), 200 mg of N,N-dimethylcyclohexylamine and 95 mg of acetic acid were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 50 mg of "ZelecUN" (manufactured by Du Pont Company, an acidic phosphoric acid alkyl ester) as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 10.8 g of compound (D) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was

transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0077] Example 2

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c), 200 mg of N,N-dimethylcyclohexylamine and 95 mg of acetic acid were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 50 mg of "ZelecUN" (manufactured by Du Pont Company, an acidic phosphoric acid alkyl ester) as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 10.2 g of compound (D) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0078] Example 3

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (K) as compound (c), 200 mg of N,N-dimethylcyclohexylamine



and 95 mg of acetic acid were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 50 mg of "ZelecUN" (manufactured by Du Pont Company, an acidic phosphoric acid alkyl ester) as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 20.1 g of compound (D) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0079] Example 4

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (L) as compound (c), 200 mg of N,N-dimethylcyclohexylamine and 95 mg of acetic acid were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 50 mg of "ZelecUN" (manufactured by Du Pont Company, an acidic phosphoric acid alkyl ester) as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 8.8 g of

compound (D) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0080] Example 5

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 5 g of compound (O) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 200 mg of 1-n-butoxy-2-propyl phosphate which is an acidic phosphoric acid alkyl ester and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 4.4 g of compound (D) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The

obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0081] Example 6

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 200 mg of 1-n-butoxy-2-propyl phosphate as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 10.2 g of compound (D) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0082] Example 7

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of

N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 200 mg of 1-n-butoxy-2-propyl phosphate as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 11.2 g of compound (E) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

#### [0083] Example 8

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 200 mg of 1-n-butoxy-2-propyl phosphate as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 10.3 g of compound (F) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for

0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0084] Example 9

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent was added. To the resultant mixture under stirring, 13.0 g of compound (G) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0085] Example 10

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent was added. To the resultant mixture under stirring, 13.6 g of compound (H) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0086] Example 11

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 200 mg of 1-n-butoxy-2-propyl phosphate as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 5.1 g of compound (D) as compound (b) was added dropwise and

the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0087] Example 12

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 200 mg of 1-n-butoxy-2-propyl phosphate as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 5.6 g of compound (E) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was

transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0088] Example 13

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 10 mg of dibutyltin dichloride, 200 mg of n-butoxy-2-propyl phosphate as the internal mold release and 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent were added. To the resultant mixture under stirring, 5.2 g of compound (F) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0089] Example 14

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the



resultant mixture, 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent was added. To the resultant mixture under stirring, 6.5 g of compound (G) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0090] Example 15

Compound (A) as compound (a) in an amount of 100 g, 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 200 mg of N,N-dimethylcyclohexyl-amine were sufficiently mixed together. To the resultant mixture, 400 mg of "Biosorb 583" (manufactured by Kyodo Yakuhin Co., Ltd.) as the ultraviolet light absorbent was added. To the resultant mixture under stirring, 6.8 g of compound (H) as compound (b) was added dropwise and the mixture was stirred. The obtained mixture was degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluororesin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 10 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin

was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0091] Comparative Example 1

To 100 g of compound (A) as compound (a), 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst was added without mixing any of compound (b) and compound (c). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3 µm fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0092] Comparative Example 2

To 100 g of compound (B) as compound (a), 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst was added without mixing any of compound (b) and compound (c). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3 µm fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the

resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0093] Comparative Example 3

To 100 g of compound (C) as compound (a), 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst was added without mixing any of compound (b) and compound (c). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0094] Comparative Example 4

To 100 g of compound (A) as compound (a), 10.0 g of compound (I) as compound (c) and 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst were added without mixing compound (b). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the

resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0095] Comparative Example 5

To 100 g of compound (A) as compound (a), 10.0 g of compound (J) as compound (c) and 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst were added without mixing compound (b). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3 µm fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0096] Comparative Example 6

To 100 g of compound (A) as compound (a), 10.0 g of compound (M) as compound (c) and 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst were added without mixing compound (b). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3 µm fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the

resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0097] Comparative Example 7

To 100 g of compound (A) as compound (a), 10.0 g of compound (O) as compound (c) and 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst were added without mixing compound (b). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was transparent, showing no turbidity. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0098] Comparative Example 8

To 100 g of compound (A) as compound (a), 10.0 g of glycerol as compound (c) and 0.2 g of N,N-dimethylcyclohexylamine as the curing catalyst were added without mixing compound (b). The obtained mixture was stirred, degassed in vacuo for 0.4 hours, filtered through a 3  $\mu$ m fluoro-resin filter and cast into a mold which was composed of a glass mold and gaskets. The temperature of the mold was gradually raised from 30°C to 120°C and the polymerization was conducted for 12 hours. After the polymerization was completed, the mold was slowly cooled and the

resin was taken out of the mold. The obtained resin was annealed at 120°C for 2 hours. The obtained lens was not transparent but turbid. The results of evaluation of the physical properties, the impact resistance and the tint performance are shown in Table 1.

[0099]

[Table 1]

Table 1 · 1

|            | compound (a) | compound (b) | compound (c) | NCO group<br>/ episulfide<br>group<br>ratio by<br>mole | active<br>hydrogen<br>group /<br>NCO group<br>ratio by<br>mole |
|------------|--------------|--------------|--------------|--|--|
| Example 1  | compound (A) | compound (D) | compound (I) | 0.121  | 1.003  |
| Example 2  | compound (A) | compound (D) | compound (J) | 0.115  | 1.006  |
| Example 3  | compound (A) | compound (D) | compound (K) | 0.225  | 1.001  |
| Example 4  | compound (A) | compound (D) | compound (L) | 0.0991   | 1.007  |
| Example 5  | compound (A) | compound (D) | compound (O) | 0.0491   | 0.998  |
| Example 6  | compound (A) | compound (D) | compound (J) | 0.115  | 1.006  |
| Example 7  | compound (A) | compound (E) | compound (J) | 0.115  | 1.004  |
| Example 8  | compound (A) | compound (F) | compound (J) | 0.115  | 1.007  |
| Example 9  | compound (A) | compound (G) | compound (J) | 0.115  | 1.000  |
| Example 10 | compound (A) | compound (H) | compound (J) | 0.115  | 1.004  |
| Example 11 | compound (A) | compound (D) | compound (J) | 0.0574   | 2.013  |
| Example 12 | compound (A) | compound (E) | compound (J) | 0.0574   | 2.009  |
| Example 13 | compound (A) | compound (F) | compound (J) | 0.0574   | 1.995  |
| Example 14 | compound (A) | compound (G) | compound (J) | 0.0574   | 2.000  |
| Example 15 | compound (A) | compound (H) | compound (J) | 0.0574   | 2.008  |

Table 1 - 2

|            | Refractive<br>index<br>nd | Abbe<br>number<br>vd | Heat<br>resistance<br>(Tg. °C) | Impact<br>resistance<br>(g) | Tint<br>performance |
|------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| Example 1  | 1.727                     | 33                   | 76                             | 32                          | excellent           |
| Example 2  | 1.728                     | 33                   | 80                             | 32                          | excellent           |
| Example 3  | 1.729                     | 33                   | 79                             | 32                          | excellent           |
| Example 4  | 1.725                     | 33                   | 72                             | 32                          | excellent           |
| Example 5  | 1.715                     | 32                   | 72                             | 16                          | excellent           |
| Example 6  | 1.728                     | 33                   | 82                             | 32                          | excellent           |
| Example 7  | 1.723                     | 34                   | 84                             | 32                          | excellent           |
| Example 8  | 1.730                     | 33                   | 76                             | 32                          | excellent           |
| Example 9  | 1.724                     | 32                   | 72                             | 32                          | excellent           |
| Example 10 | 1.709                     | 34                   | 74                             | 32                          | excellent           |
| Example 11 | 1.729                     | 32                   | 80                             | 16                          | good                |
| Example 12 | 1.724                     | 33                   | 81                             | 16                          | good                |
| Example 13 | 1.732                     | 34                   | 73                             | 16                          | good                |
| Example 14 | 1.725                     | 32                   | 73                             | 8                           | good                |
| Example 15 | 1.712                     | 33                   | 70                             | 8                           | good                |

[0100]



Table 2 - 1

|                          | compound (a) | compound (b) | compound (c) | NCO group<br>/ episulfide<br>group<br>ratio by<br>mole | active<br>hydrogen<br>group /<br>NCO group<br>ratio by<br>mole |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--|--|
| Comparative<br>Example 1 | compound (A) | none         | none         | -  | -  |
| Comparative<br>Example 2 | compound (B) | none         | none         | -  | -  |
| Comparative<br>Example 3 | compound (C) | none         | none         | -  | -  |
| Comparative<br>Example 4 | compound (A) | none         | compound (I) | -  | -  |
| Comparative<br>Example 5 | compound (A) | none         | compound (J) | -  | -  |
| Comparative<br>Example 6 | compound (A) | none         | compound (M) | -  | -  |
| Comparative<br>Example 7 | compound (A) | none         | compound (O) | -  | -  |
| Comparative<br>Example 8 | compound (A) | none         | glycerol     | -  | -  |

Table 2 - 2

|                          | Refractive<br>index<br>nd | Abbe<br>number<br>vd | Heat<br>resistance<br>(T <sub>g</sub> , °C) | Impact<br>resistance<br>(g) | Tint<br>performance |
|--------------------------|---------------------------|----------------------|---|-----------------------------|---------------------|
| Comparative<br>Example 1 | 1.739                     | 34                   | 92  | 4                           | poor                |
| Comparative<br>Example 2 | 1.708                     | 36                   | 82  | 4                           | poor                |
| Comparative<br>Example 3 | 1.711                     | 36                   | 105   | 6                           | poor                |
| Comparative<br>Example 4 | 1.732                     | 34                   | 80  | 6                           | poor                |
| Comparative<br>Example 5 | 1.732                     | 34                   | 83  | 6                           | poor                |
| Comparative<br>Example 6 | 1.729                     | 34                   | 80  | 6                           | fair                |
| Comparative<br>Example 7 | 1.727                     | 33                   | 78  | 6                           | poor                |
| Comparative<br>Example 8 | white<br>turbid           | -                    | -   | -                           | -                   |

[0101]

[Effect of the Invention]

In accordance with the present invention, a transparent resin exhibiting excellent impact resistance and tint performance is obtained while the refractive index and the Abbe number are maintained at high values. This resin contributes to decreasing the thickness and enhancing variety in the fashion of lenses in the field of spectacle lenses.

[0102] It is made possible by using the resin obtained by polymerizing and curing the polymerizable composition of the present invention that a resin having a sufficiently high refractive index and an Abbe number in an excellent balance is provided with excellent impact resistance and tint performance. This result cannot be obtained in accordance with conventional technologies.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-256435  
(P2000-256435A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 18/38  
G 0 2 B 1/04

識別記号

F I  
C 0 8 G 18/38  
G 0 2 B 1/04

データベース (参考)

Z 4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-63420

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森尻 博之

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72) 発明者 島川 千年

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

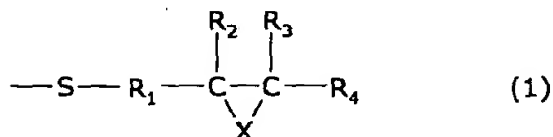
(54) 【発明の名称】 新規な光学用樹脂

(57) 【要約】

【課題】 高屈折率、高アッペ数を維持しながら、耐衝撃性、染色性に優れた重合性組成物を提供する。

【解決手段】 1分子内に式(1)

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～10の2価の炭化水素基、

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)の構造を1個以上有する化合物

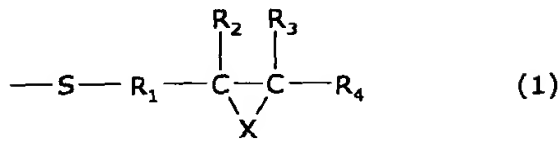
(a)と、NCO基又は/及びNC S基を1分子当たり1個以上有する化合物(b)、更に活性水素基を1分子当たり1個以上有する化合物(c)とを含み、上記化合物(a)中のエプスルフィド基及びエポキシ基の総モル数に対する化合物(b)中のNCO基及びNC S基の総

モル数の比が0.001～2、化合物(c)中の活性水素基の総モル数の化合物(b)中のNCO基及びNC S基の総モル数に対する比が0.1～10である重合性組成物。

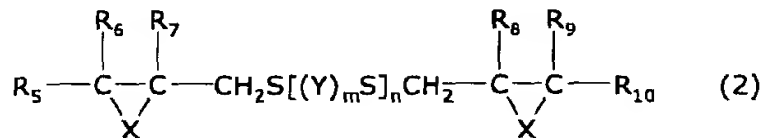
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子内に下記式(1)

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～10の2価の炭化水素基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)で示される構造を1個以上有する\*



(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>10</sub>はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。Yは、置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1, 4-ジチアン基、アリーレン基、アラルキレン基を表す。mは0～2の整数を表し、nは0～4の整数を表す。)

【請求項3】 化合物(a)がジスルフィド結合を有する化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【請求項4】 化合物(b)がNCO基またはNC S基を1分子当たり1個有する化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を重合させて得られる樹脂。

【請求項6】 請求項5記載の樹脂からなる光学材料。

【請求項7】 請求項1記載の重合性組成物を注型重合することを特徴とする樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、不ルター、発光ダイオード等の光学材料に使用される樹脂及びその樹脂の原料となる重合性組成物に関するものであり、特に眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料に急速に普及してきている。これらプラスチックレンズに要求され続けている性能は光学性能としては高屈折率、高アッペ数、物理的性

\*化合物(a)と、

NCO基又は/及びNC S基を1分子当たり1個以上有する化合物(b)、更に活性水素基を1分子当たり1個以上有する化合物(c)とを含んでなり、上記化合物

(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計モル数に対する化合物(b)中のNCO基及びNC S基の総計モル数の比が0.001～2であり、化合物(c)中の活性水素基の総計モル数の化合物(b)中のNCO基及びNC S基の総計モル数に対する比が0.1～10である重合性組成物。

【請求項2】 前記化合物(a)が下記式(2)で表される化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【化2】

質としては高加工性、高耐熱性、低比重である。

【0003】これらの性能の内、高耐熱性、低比重については現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実現されてきている。現在、これらの目的に広く用いられる樹脂としては、ジェチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下、D、A、C.と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特徴を有している。しかしながら、この樹脂は、屈折率Ndが1.50前後と低く、レンズの中心厚やコバ厚が厚くなってしまい、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれていた。

【0004】D、A、C.樹脂よりも屈折率を高くしたものと、樹脂中に硫黄原子を導入した、ポリチオウレタン樹脂(特公平4-58489号公報等)や含硫O-(メタ)アクリレート樹脂(特開平4-161410号公報等)やチオ(メタ)アクリレート樹脂(特公平3-59060号公報等)が知られている。ポリチオウレタン樹脂は、高屈折率で耐衝撃性が良好である等、バランスの優れた樹脂である。

【0005】しかしながら、屈折率とアッペ数に関しては屈折率が上昇するほどアッペ数が低くなるといった相反する物性であるため両方を同時に向上させることは非常に困難である。そこで、アッペ数の低下を抑えながら、高屈折率化を行う検討が盛んに行われている。

【0006】これらの検討の中で最も代表的な提案は、特開平9-110979号公報及び特開平9-71580号公報及び特開平9-255781号公報でエピスルフィド化合物を使用する方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法によれ

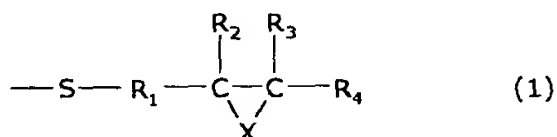
ば、比較的高いアップ数を有しながら高い屈折率を実現できる。しかしながらエピスルフィド化合物を原料とするエピスルフィド系樹脂は、非常に脆く、加工性に乏しいものがある。また、耐衝撃性を必要とする例えば、眼鏡レンズ用途においては強度が不十分な場合もある。更に、染色性が悪く、ファッション性を要求される例えば眼鏡レンズ用途においては眼鏡常用户の要求を満足し得ない場合がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、1分子内に下記式(1)

【0009】

【化3】



【0010】(式中、 $\text{R}_1$ は炭素数1~10の2価の炭化水素基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)で示される構造を1個以上有する化合物(a)と、NC=O基又は/及びNC=S基を1分子当たり1個以上有する化合物(b)、更に活性水素基を1分子当たり1個以上有する化合物(c)とを含んでなり、上記化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計モル数に対する化合物(b)中のNC=O基及びNC=S基の総計モル数の比が0.001~2であり、化合物(c)中の活性水素基の総計モル数の化合物(b)中のNC=O基及びNC=S基の総計モル数に対する比が0.1~10である重合性組成物を硬化して得た樹脂が高屈折率、高アップ数を維持しながら、高耐衝撃性及び高染色性有することを見出し、本発明に至った。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計モル数に対する化合物(b)中のNC=O基及びNC=S基の総計モル数の比は0.001~2であり、より好ましくは0.01以上1未満である。化合物(c)中の活性水素基を有する置換基の総計モル数の化合物(b)中のNC=O基及びNC=S基の総計モル数に対する比は0.1~10であり、好ましくは0.5以上5未満である。

\*【0012】化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計に対する化合物(b)中のNC=O基及びNC=S基の総計モル数の比が2を越える場合、重合硬化して得られる樹脂の耐熱性及び/または屈折率が低下する場合がある。また、0.001よりも小さい場合、本発明の目的である耐衝撃性の向上及び/または染色性の向上効果が満足に得られない場合がある。化合物(c)中の活性水素基を有する置換基の総計モル数の化合物(b)中のNC=O基及びNC=S基の総計モル数に対する比が10を越える場合、重合硬化して得られる樹脂の耐熱性及び/または屈折率が低下する場合がある。また、0.1よりも小さい場合、本発明の目的である耐衝撃性の向上及び/または染色性の向上が満足に得られないまたは、透明な樹脂が得られない場合がある。

【0013】更に式(1)中の $\text{R}_1$ は炭素数1~10の炭化水素基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素原子を示す。これらの内、高屈折率を実現するには、(1)式中の $\text{R}_1$ はより好ましくはメチレン基であり、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はより好ましくは水素原子である。

【0014】本発明に係わる重合性組成物とは、化合物(a)、化合物(b)及び化合物(c)を含んでなる組成物であり、これらの組成物には、これら化合物の2量体、3量体、4量体等のポリエーテルオリゴマーまたはポリスルフィドオリゴマー類、イソシアナートダイマー類、ビュウレット類、トリマー類等の変性イソシアナート類、重合抑制剤として添加した無機酸類及び有機酸類、溶媒その他副成分等の有機化合物、無機化合物も問題にならない範囲で含まれていてもよい。

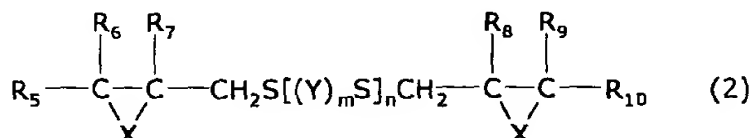
【0015】本発明に係わる重合性組成物には、主に得られる樹脂の屈折率等の光学物性の調整や、耐衝撃性、比重等の諸物性を調整するためや、重合性組成物の粘度、その他の取扱性を調整するためなど、樹脂の改良をする目的で、樹脂改質剤を加えることができる。

【0016】樹脂改質剤としては、本発明に係わる重合性組成物に含まれる以外のエピスルフィド化合物類及びメルカプト有機酸類、有機酸類及び無水物類、酸性リン酸エステル類、アミノ酸及びメルカプトアミン類、(メタ)アクリレート類等を含むオレフィン類が挙げられる。

【0017】本発明において、化合物(a)としては下記式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0018】

【化4】

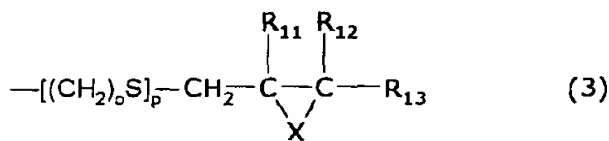


【0019】(式中、 $R_5 \sim R_{10}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。Yは、置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1,4-ジチアン基、アリーレン基、アラルキレン基を表す。mは0～2の整数を表し、nは0～4の整数を表す。)

【0020】Yで表される直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基の置換基としては、下記構造式 (3)

【0021】

【化5】



(式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表し、oは0～2の整数を、pは1又は2の整数を表す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)とすることができる。

【0022】式(1)で示される構造を1個以上有する化合物(a)の好ましい具体例としては、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(2,3-エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)エタン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルプロパン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルブタン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ペンタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルペンタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-3-チアペンタン、1,6-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ヘキサン、1,6-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルヘキサン、3,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-3,6-ジチアオクタン、1,2,3-トリス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、2,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)プロパン、2,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-1-(2,3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)

-3-チアペンタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1-(2,3-エピチオプロピルチオ)-2,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-4-チアヘキサン、1,5,6-トリス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアヘキサン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2,4,5-トリス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,1,1-トリス([2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル)-2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エタン、1,1,2,2-テトラキス([2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル)エタン、1,11-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,7-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-5,7-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン等の鎖状脂肪族の2,3-エピチオプロピルチオ化合物、及び、

【0023】1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、2,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-2,5-ジメチル-1,4-ジチアン等の環状脂肪族の2,3-エピチオプロピルチオ化合物、及び、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)

ベンゼン、1, 4-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス

(2, 3-エピチオプロピルチオ)ビフェニル等の芳香族2, 3-エピチオプロピルチオ化合物等、更に3-メルカプトプロピレンスルフィド、4-メルカプトブテン

スルフィド等メルカプト基含有エピチオ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。これら例示化合物の内、より好ましい化合物としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド及びビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドである。最も好ましい化合物としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドである。

【0024】本発明の化合物(b)の好ましいものとしては、メチルイソシアナート、エチルイソシアナート、n-プロピルイソシアナート、イソプロピルイソシアナート、n-ブチルイソシアナート、sec-ブチルイソシアナート、tert-ブチルイソシアナート、ペンチルイソシアナート、ヘキシルイソシアナート、ヘプチルイソシアナート、オクチルイソシアナート、デシルイソシアナート、ラウリルイソシアナート、ミリスチルイソシアナート、オクタデシルイソシアナート、3-ペンチルイソシアナート、2-エチルヘキシルイソシアナート、2, 3-ジメチルシクロヘキシルイソシアナート、2-メトキシフェニルイソシアナート、4-メトキシフェニルイソシアナート、 $\alpha$ -メチルベンジルイソシアナート、フェニルエチルイソシアナート、フェニルイソシアナート、o-, m-, あるいはp-トリルイソシアナート、シクロヘキシルイソシアナート、ベンジルイソシアナート、イソシアナートメチルビシクロヘプタン等の単官能イソシアナート化合物、

【0025】ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2-ジメチルペンタジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアナート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアナート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、ビス(イソシアナートエチル)カーボネート、ビス(イソシアナートエチル)エーテル、リジンジイソシアナートメチルエステル、リジントリイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートプロピル)ベン

ゼン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナートエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアナート、2, 6-ジ(イソシアナートメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアナート化合物、

【0026】イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサジイソシアナート、メチルシクロヘキサジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、2, 5-ビス(イソシアナートメチル)ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナートメチル)ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアナート化合物、

【0027】フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアナート、ビベンジル-4, 4-ジイソシアナート、ビス(イソシアナートフェニル)エチレン、3, 3-ジメトキシビフェニル-4, 4-ジイソシアナート、フェニルイソシアナートエチルイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアナート等の芳香族ポリイソシアナート化合物、

【0028】ビス(イソシアナートエチル)スルフィド、ビス(イソシアナートプロピル)スルフィド、ビス(イソシアナートヘキシル)スルフィド、ビス(イソシアナートメチル)スルホン、ビス(イソシアナートメチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナートエチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナートプロピル)ジスルフィド、ビス(イソシアナートメチルチオ)メタン、ビス(イソシアナートエチルチオ)メタン、ビス(イソシアナートエチルチオ)エタン、ビス(イソシアナートメチルチオ)エタン、1, 5-ジイソシアナート-2-イソシアナートメチル-3-チアペンタン等の含硫脂肪族イソシアナート化合物、

【0029】ジフェニルスルフィド-2, 4-ジイソシ



アナート、ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソシアナート、3, 3-ジメトキシ-4, 4-ジイソシアナートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナートメチルベンゼン)スルフィド、4, 4-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3-ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナート化合物、

【0030】ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソシアナート、2, 2-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5-ジイソシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5-ジイソシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルスルフィド-6, 6-ジイソシアナート、4, 4-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5-ジイソシアナート、3, 3-ジメトキシジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソシアナート、4, 4-ジメトキシジフェニルスルフィド-3, 3-ジイソシアナートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアナート化合物、2, 5-ジイソシアナートチオフエン、2, 5-ビス(イソシアナートメチル)チオフエン等の含硫複素環化合物、

【0031】その他にも、2, 5-ジイソシアナートテトラヒドロチオフエン、2, 5-ビス(イソシアナートメチル)テトラヒドロチオフエン、3, 4-ビス(イソシアナートメチル)テトラヒドロチオフエン、2, 5-ジイソシアナート-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソシアナートメチル)-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソシアナート-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソシアナートメチル)-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソシアナートメチル)-2-メチル-1, 3-ジチオランなどが挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。また、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

【0032】化合物(b)として好ましいものには更にイソチオシアナート化合物がある。イソチオシアナート化合物とは、1分子中に-NCS基を1個以上含有する化合物であり、さらにイソチオシアナート基のほかに硫黄原子を含有していても良い。

【0033】具体的には、例えば、メチルイソチオシアナート、エチルイソチオシアナート、n-プロピルチオイソシアナート、イソプロピルチオイソシアナート、n-ブチルチオイソシアナート、sec-ブチルチオイソシアナート、tert-ブチルチオイソシアナート、ペンチルチオイソシアナート、ヘキシルチオイソシアナート、ヘプチルチオイソシアナート、オクチルチオイソシアナート、デシルチオイソシアナート、ラウリルチオイソシアナート、ミリスチルチオイソシアナート、オクタデシルチオイソシアナート、3-ペンチルチオイソシア

ナート、2-エチルヘキシルチオイソシアナート、2, 3-ジメチルシクロヘキシルチオイソシアナート、2-メトキシフェニルチオイソシアナート、4-メトキシフェニルチオイソシアナート、 $\alpha$ -メチルベンジルチオイソシアナート、フェニルエチルチオイソシアナート、フェニルチオイソシアナート、o-, m-, あるいはp-トリルチオイソシアナート、シクロヘキシルチオイソシアナート、ベンジルチオイソシアナート、イソチオシアナートメチルビスシクロヘプタン等の単官能イソシアナート化合物、

【0034】1, 6-ジイソチオシアナートヘキサン、p-フェニレンイソプロピリデンジイソチオシアナート等の脂肪族ポリイソチオシアナート化合物、シクロヘキサンジイソチオシアナート、ジイソチオシアナートメチルビスシクロヘプタン等の脂環族ポリイソチオシアナート化合物、1, 2-ジイソチオシアナートベンゼン、1, 3-ジイソチオシアナートベンゼン、1, 4-ジイソチオシアナートベンゼン、2, 4-ジイソチオシアナートトルエン、2, 5-ジイソチオシアナート-m-キシレン、4, 4-ジイソチオシアナート-1, 1-ビフェニル、1, 1-メチレンビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、1, 1-メチレンビス(4-イソチオシアナート-2-メチルベンゼン)、1, 1-メチレンビス(4-イソチオシアナート-3-メチルベンゼン)、1, 1-(1, 2-エタンジイル)ビス(イソチオシアナートベンゼン)、4, 4-ジイソチオシアナートベンゾフェノン、4, 4-ジイソチオシアナート-3, 3-ジメチルベンゾフェノン、ジフェニルエーテル-4, 4-ジイソチオシアナート、ジフェニルアミン-4, 4-ジイソチオシアナート等の芳香族イソチオシアナート化合物、

【0035】さらには、1, 3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、1, 4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、(2, 2-ビリジン)-4, 4-ジカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルイソチオシアナート化合物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【0036】また、化合物(b)として好ましいものにはイソチオシアナート基のほかに1個以上の硫黄原子を含有するイソチオシアナート化合物がある。例えば、チオビス(3-イソチオシアナートプロパン)、チオビス(2-イソチオシアナートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナートエタン)等の含硫脂肪族イソチオシアナート化合物、1-イソチオシアナート-4-[ (2-イソチオシアナート)スルホニル]ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)等の含硫芳香族イソチオシアナート化合物、2, 5-ジイソチオシアナートチオフエン、2, 5-ジイソチオシアナート-1, 4

ージチアン等の含硫複素環化合物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらに、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

【0037】更に、化合物(b)として好ましいものにはイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物も挙げられる。例えば、1-イソシアナート-6-イソチオシアナートヘキサン、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートシクロヘキサン等の脂肪族、脂環族化合物、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナートベンゼン等の芳香族化合物、2-イソシアナート-4, 6-ジイソチオシアナート-1, 3, 5-トリアジン等の複素環式化合物、さらには、4-イソシアナート-4'-イソチオシアナートジフェニルスルフィド、2-イソシアナート-2'-イソチオシアナートジエチルジスルフィド等のイソチオシアナート基以外にも硫黄原子を含有する化合物等であるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらに、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

【0038】これらのイソ(チオ)シアネート化合物は、それぞれ単独で用いることも、また2種以上混合して用いることもできる。

【0039】本発明において化合物(c)として用いられる化合物の好ましいものとしては、単官能以上のモノまたはポリオールでありフェノール性水酸基も含む。分子内に硫黄原子を含有しているものも含まれる。具体的に単官能化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノニルアルコール、デカノール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、イソトリデシルアルコール、ステアシルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、アリルアルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、フェノキシエタノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、ベンジアルアルコール、フェニルエチルアルコール、メチルシクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の脂肪族単官能アルコール化合物、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、メトキシフェノール、

エトキシフェノール、メトキシエチルフェノール、クミルフェノール、フェノキシフェノール、tert-ブチルフェノール、ナフトール等の芳香族単官能フェノール化合物、

【0040】2官能以上のポリオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグリコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、マニトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、ドルシトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、ビシクロ[4, 3, 0]-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]-ノナンジメタノール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジエタノール、スピロ[3, 4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1, 1-ビスシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブプロモビスフェノールA、テトラブプロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジブプロモネオペンチルグリコール等のポリオールのほかにシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロメリット酸、3-ブプロモプロピオン酸、2-ブプロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキサン、ブタンテトラカルボン酸、ブプロモフタル酸等の有機多塩基酸と前記ポリオールの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは単独で用いることも、また2種以上を混合してもよい。

【0041】また、硫黄原子を含有するモノまたはポリオール化合物としては、例えばビス[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)フェニル]スルフィド、ビス[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基あたり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアソール-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、テトラブROMOビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4,4-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)シクロヘキサン等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは単独で用いることも、また2種以上を混合してもよい。

【0042】また、化合物(c)としてはモノ及びポリチオール化合物類がある。これには、メルカプト基以外にも少なくとも1個の硫黄原子を含有するものも含まれる。これらの好ましいもの具体例としては、単官能チオール化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、エチルフェニルメルカプタン等の脂肪族メルカプタン化合物、チオフェノール、メルカプトトルエン等の芳香族メルカプタン化合物。

【0043】2官能以上のポリチオール化合物としては、例えば、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサソジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサソジチオール、1,2-シクロヘキサソジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトア

セテート)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラキス(メルカプトメチル)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物、

【0044】1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の芳香族ポリチオール、

【0045】2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール化合物、

【0046】ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-ビス(3-メルカプトプロピル)エタン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-メルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-メルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-メルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、ビス(1, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、

【0047】ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカ

プトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4, 4-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4, 4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール化合物、3, 4-チオフエンジチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらポリチオール化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いることもできる。

【0048】また、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いることもできる。

【0049】化合物(c)としてのモノ、及びポリアミン化合物の好ましいものの具体例としては、(1)エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、

n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノメチルピシクロヘプタン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミン、アミノメチルシクロヘキサン、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、2, 3-, あるいは4-メチルベンジルアミン、o-, m-, あるいはp-メチルアニリン、o-, m-, あるいはp-エチルアニリン、アミノモルホリン、ナフチルアミン、フルフリルアミン、 $\alpha$ -アミノジフェニルメタン、トルイジン、アミノピリジン、アミノフェノール、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、メトキシエチルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、2, 2-ジエトキシエチルアミン等の単官能1級アミン化合物、

【0050】エチレンジアミン、1, 2-, あるいは1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-, 1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 2-, 1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、o-, m-あるいはp-ジアミノベンゼン、3, 4-あるいは4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-あるいは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-, あるいは4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 5-, 1, 8-, あるいは2, 3-ジアミノナフタレン、2, 3-, 2, 6-, あるいは3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-, あるいは2, 6-ジアミノトルエン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノメチルピシクロヘプタン、1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサン、2-, あるいは4-アミノピペリジン、2-, あるいは4-アミノメチルピペリジン、2-, あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン等の1級ポリアミン化合物、

【0051】(2) ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチル

アミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、N-メチルアリルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジフェニルアミン、N-メチルフェニルアミン、N-エチルフェニルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジナフチルアミン、1-メチルピペラジン、モルホリン等の単官能2級アミン化合物、

10 【0052】N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 7-ジアミノヘプタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

30 【0053】また、樹脂改質剤として添加を可能とするエポキシ樹脂の好ましいものの具体例としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや1, 2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物、一級及び二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物等その他、ビニルシクロヘキセンジエポキシド等脂肪族

多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0054】メルカプト有機酸化合物の好ましいものの具体例としては、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオ酢酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0055】有機酸及びその無水物の好ましいものの具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の炭化水素系有機酸及びそのハロゲン、ニトロ、シアノ化体等の単官能有機酸および、トリフルオロ酢酸無水物、クロロ酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルノルボルナン酸無水物、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物、フタル酸、コハク酸等の2官能有機酸、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸等の含硫有機酸等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0056】オレフィン類の好ましいものの具体例としては、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキ

シジエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、1, 1-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)メタン、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプトエチルスルフィドジメタクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、

【0057】アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ジビニルベンゼン、3, 9-ジビニルスピロビ(m-ジオキサン)等のビニル化合物、ジイソプロピルベンゼン等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0058】これら、数種の樹脂改質剤はいずれも単独種でも2種類以上を混合して使用しても良い。

【0059】本発明の重合性組成物は、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱あるいは常温放置により重合がなされ、樹脂を製造することができる。本発明に用いる硬化触媒としては本発明の化合物(c)以外のアミン類、ホスフィン類、ルイス酸類、ラジカル重合触媒類、カチオン重合触媒類等が通常用いられる。

【0060】硬化触媒の好ましいものの具体例としては、トリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、トリn-ヘキシルアミン、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン、N-メチルジベンジルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-イソプロピルモルホリ

ン、ピリジン、キノリン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、あるいは $\gamma$ -ピコリン、2, 2'-ビピリジル、1, 4-ジメチルペラジン、ジシアジアミド、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪族及び芳香族3級アミン類、その他、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジラウレート、テトラクロロ錫、ジブチル錫オキサイド、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、塩化アルミ、フッ化アルミ、トリフェニルアルミ、テトラクロロチタン、酢酸カルシウム等のルイス酸、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、n-ブチル-4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のラジカル重合触媒、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ砒酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロ硼酸、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロリン酸、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロ砒酸等のカチオン重合触媒が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

【0061】これら硬化触媒は単独でも2種以上を混合して用いても良い。硬化触媒の添加量は、式(1)で示されるエポキシまたはエピスルフィド化合物を含有する組成物の総重量に対して0.001~10wt%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~1wt%の範囲で使用される。硬化触媒の添加量が0.001wt%未満であるとその効果が小さいため重合不良の原因となる場合がある。一方、10wt%を越えてもできるが、ポットライフが短くなったり、透明性、光学物性、又は耐候性が低下するなどの不都合が生じてくる場合がある。

【0062】本発明の樹脂(例えば、プラスチックレンズ)を得る際の代表的な重合方法としては、注型重合が挙げられる。即ち、ガasketまたはテープ等で保持された成型モールド間に、本発明の重合性組成物を必要に応じて硬化触媒および樹脂改質剤を混合した後注入する。この時、注入前あるいは注入後に必要に応じて、脱泡等の処理を行っても何ら差し支えはない。

【0063】次いで、オープン中や水中など加熱可能装

置内で加熱することにより硬化させ、樹脂を取り出すことができる。

【0064】本発明の樹脂を得るための重合法、重合条件等は、用いる硬化触媒等の種類や量、単量体の種類や割合によって、一概に限定する事はできない。

【0065】成型モールドに注入された本発明の重合性組成物の加熱重合条件は、本発明の化合物(a)、

(b)及び(c)、樹脂改質剤の種類、硬化触媒の種類、成型モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定できないが、およそ50~200℃の温度で0.1~100時間かけて行われる。

【0066】場合によっては、10℃から150℃の温度範囲で保持するかまたは徐々に昇温し、1~80時間で重合させれば好ましい結果を与えることがある。

【0067】更には、本発明の重合性組成物は、紫外線等の照射により重合時間の短縮を図ることも可能である。この際には、ラジカル重合触媒等の硬化触媒等を添加しても良い。

【0068】本発明の樹脂の成形の際には、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、本発明以外の着色防止剤、染料、充填剤、内部及びまたは外部離型剤、内部及びまたは外部密着性改善剤、染色性向上剤として水酸基を有した化合物などの種々の物質を添加または使用した処理をしてもよい。

【0069】また、取り出した樹脂成形体については、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。更に、本発明の樹脂は、注型重合時の成型モールドを変えることにより種々の形態の成形体として得ることができ、眼鏡レンズ、カメラレンズ、発光ダイオード(LED)等の光学材料、透明樹脂としての各種の用途に使用することができる。特に、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料として好適である。

【0070】さらに、本発明の光学材料を用いたレンズでは、必要に応じ、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

【0071】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。尚、得られた樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッベ数、耐熱性、耐衝撃性、染色性は、以下の試験法により評価した。

【0072】・屈折率(nd)、アッベ数(vd): プルフリッヒ屈折計を用い20℃で測定した。

・耐熱性: TMAペネトレーション法(荷重50g、ピン先0.5mmφ、昇温10℃/min)でTgを測定した。

・耐衝撃性: 作製したレンズの中心部分に、高さ127cmから種々の重量の鉄球を落下させて耐衝撃性を評価

した。レンズが割れなかった最大の鉄球の重量を示した。中心部分の厚みは1.00mmとした。

・染色性：9mm平板状に重合した樹脂を染色条件、三井東圧染料（株）社製眼鏡レンズ用分散染料「MLP-Blue」1.5g、「MLP-Yellow」2.0g、「MLP-Red」1.5g/1000ml純水溶液90℃にて5分間処理した。処理した樹脂を目視にて確認し、その結果、染色性の悪いものを×、若干染色できるものを△、染色性の向上したものを○、更に染色性に優れたものを◎とした。

【0073】実施例、比較例に化合物（a）として使用したビス（2,3-エピチオプロピル）ジスルフィドの組成物は化合物（A）、ビス（2,3-エピチオプロピル）スルフィドの組成物は化合物（B）、4,8（or 5,7 or 4,7）-ビス（4,5-エピチオ-2-チアベンチル）-1,11-ビス（3,4-エピチオ-1-チアブチル）-3,6,9-トリチアウンデカンの組成物は化合物（C）と略した。

【0074】化合物（b）として用いたm-キシリレンジイソシアナートは化合物（D）、ジイソシアナートメチルビスクロヘプタンは化合物（E）、ビス（イソシアナートメチル）メタンは化合物（F）、フェニルイソシアナートは化合物（G）、シクロヘキシルイソシアナートは化合物（H）と略した。

【0075】化合物（c）として用いた4-メルカプトメチル-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタンは化合物（I）、4,7（or 4,8 or 5,7）-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカンは化合物（J）、1,2,3-トリメルカプトプロパンは化合物（K）、2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアは化合物（L）、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールは化合物（M）、m-キシリレンジアミンは化合物（N）、ベンジルアミンは化合物（O）と略した。

#### 【0076】実施例1

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（I）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド10mg、内部離型剤として「ZelecUN」（Du Pont社製 酸性リン酸アルキルエステル）50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（D）10.8gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2

時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

#### 【0077】実施例2

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（J）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド10mg、内部離型剤として「ZelecUN」（Du Pont社製 酸性リン酸アルキルエステル）50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（D）10.2gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

#### 【0078】実施例3

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（K）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド10mg、内部離型剤として「ZelecUN」（Du Pont社製 酸性リン酸アルキルエステル）50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（D）20.1gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

#### 【0079】実施例4

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（L）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド10mg、内部離型剤として「ZelecUN」（Du Pont社製 酸性リン酸アルキルエステル）50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、



化合物 (b) として化合物 (D) 8.8 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0080】実施例 5

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (O) 5 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、酸性リン酸アルキルエステル 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (D) 4.4 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0081】実施例 6

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (D) 10.2 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0082】実施例 7

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したの

ち、ジブチルチンジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (E) 11.2 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0083】実施例 8

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (F) 10.3 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0084】実施例 9

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (G) 13.0 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0085】実施例 10

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物

(c)として化合物(J) 10.0 g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(H) 13.6 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0086】実施例 11

化合物(a)として化合物(A) 100 g、化合物(c)として化合物(J) 10.0 g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(D) 5.1 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0087】実施例 12

化合物(a)として化合物(A) 100 g、化合物(c)として化合物(J) 10.0 g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(E) 5.6 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0088】実施例 13

化合物(a)として化合物(A) 100 g、化合物(c)として化合物(J) 10.0 g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチンジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(F) 5.2 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0089】実施例 14

化合物(a)として化合物(A) 100 g、化合物(c)として化合物(J) 10.0 g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(G) 6.5 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

#### 【0090】実施例 15

化合物(a)として化合物(A) 100 g、化合物(c)として化合物(J) 10.0 g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」(共同薬品社製) 400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(H) 6.8 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3  $\mu$ m フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

## 【0091】比較例1

化合物(a)として化合物(A) 100gに化合物(b)、化合物(c)を混合せず、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0092】比較例2

化合物(a)として化合物(B) 100gに化合物(b)、化合物(c)を混合せず、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0093】比較例3

化合物(a)として化合物(C) 100gに化合物(b)、化合物(c)を混合せず、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0094】比較例4

化合物(a)として化合物(A) 100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(I) 10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得ら

れたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0095】比較例5

化合物(a)として化合物(A) 100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(J) 10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0096】比較例6

化合物(a)として化合物(A) 100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(M) 10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0097】比較例7

化合物(a)として化合物(A) 100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(O) 10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

## 【0098】比較例8

化合物(a)として化合物(A) 100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)としてグリセリン10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で

0.4時間脱泡した後、3 $\mu$ mフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasketよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得\*

\*られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明でなく、濁レンズであった。

【0099】

【表1】

表 1

|       | 化合物(a) | 化合物(b) | 化合物(c) | NCO基/It' 247イ'基比 | 活性水素基/ NCO基比 | 屈折率 nd | アッペ'数 v d | 耐熱性 (Tg・℃) | 耐衝撃性 (g) | 染色性 |
|-------|--------|--------|--------|------------------|--------------|--------|-----------|------------|----------|-----|
| 実施例1  | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(I) | 0.121            | 1.003        | 1.727  | 33        | 76         | 32       | ◎   |
| 実施例2  | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(J) | 0.115            | 1.006        | 1.728  | 33        | 80         | 32       | ◎   |
| 実施例3  | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(K) | 0.225            | 1.001        | 1.729  | 33        | 79         | 32       | ◎   |
| 実施例4  | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(L) | 0.0991           | 1.007        | 1.725  | 33        | 72         | 32       | ◎   |
| 実施例5  | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(O) | 0.0491           | 0.998        | 1.715  | 32        | 72         | 16       | ○   |
| 実施例6  | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(J) | 0.115            | 1.006        | 1.728  | 33        | 82         | 32       | ◎   |
| 実施例7  | 化合物(A) | 化合物(E) | 化合物(J) | 0.115            | 1.004        | 1.723  | 34        | 84         | 32       | ◎   |
| 実施例8  | 化合物(A) | 化合物(F) | 化合物(J) | 0.115            | 1.007        | 1.730  | 33        | 76         | 32       | ◎   |
| 実施例9  | 化合物(A) | 化合物(G) | 化合物(J) | 0.115            | 1.000        | 1.724  | 32        | 72         | 32       | ◎   |
| 実施例10 | 化合物(A) | 化合物(H) | 化合物(J) | 0.115            | 1.004        | 1.709  | 34        | 74         | 32       | ◎   |
| 実施例11 | 化合物(A) | 化合物(D) | 化合物(J) | 0.0574           | 2.013        | 1.729  | 32        | 80         | 16       | ○   |
| 実施例12 | 化合物(A) | 化合物(E) | 化合物(J) | 0.0574           | 2.009        | 1.724  | 33        | 81         | 16       | ○   |
| 実施例13 | 化合物(A) | 化合物(F) | 化合物(J) | 0.0574           | 1.995        | 1.732  | 34        | 73         | 16       | ○   |
| 実施例14 | 化合物(A) | 化合物(G) | 化合物(J) | 0.0574           | 2.000        | 1.725  | 32        | 73         | 8        | ○   |
| 実施例15 | 化合物(A) | 化合物(H) | 化合物(J) | 0.0574           | 2.008        | 1.712  | 33        | 70         | 8        | ○   |

【0100】

※ ※ 【表2】

表 2

|      | 化合物(a) | 化合物(b) | 化合物(c) | NCO基/It' 247イ'基比 | 活性水素基/ NCO基比 | 屈折率 nd | アッペ'数 v d | 耐熱性 (Tg・℃) | 耐衝撃性 (g) | 染色性 |
|------|--------|--------|--------|------------------|--------------|--------|-----------|------------|----------|-----|
| 比較例1 | 化合物(A) | なし     | なし     | —                | —            | 1.739  | 34        | 92         | 4        | ×   |
| 比較例2 | 化合物(B) | なし     | なし     | —                | —            | 1.708  | 36        | 82         | 4        | ×   |
| 比較例3 | 化合物(C) | なし     | なし     | —                | —            | 1.711  | 36        | 105        | 6        | ×   |
| 比較例4 | 化合物(A) | なし     | 化合物(I) | —                | —            | 1.732  | 34        | 80         | 6        | ×   |
| 比較例5 | 化合物(A) | なし     | 化合物(J) | —                | —            | 1.732  | 34        | 83         | 6        | ×   |
| 比較例6 | 化合物(A) | なし     | 化合物(M) | —                | —            | 1.729  | 34        | 80         | 6        | △   |
| 比較例7 | 化合物(A) | なし     | 化合物(O) | —                | —            | 1.727  | 33        | 78         | 6        | ×   |
| 比較例8 | 化合物(A) | なし     | グリセリン  | —                | —            | 白濁     | —         | —          | —        | —   |

【0101】

【発明の効果】本発明により、高屈折率、高アッペ数を維持しながら、耐衝撃性、染色性に優れた透明樹脂が得られ、特にメガネレンズの分野でレンズの薄型及びファッション性に貢献する。

★

★【0102】本発明の重合性組成物を重合固化して得られる樹脂により、従来技術では困難であった十分に高い屈折率とバランスのとれたアッペ数を有する樹脂に耐衝撃性及び高染色性を付与せしめることが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 龍 昭憲  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内  
(72)発明者 小林 誠一  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内  
(72)発明者 岡崎 光樹  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(72)発明者 金村 芳信  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA02 CA04 CA05 CA13  
CA15 CA32 CB02 CB08 CC03  
CC10 CC33 CC38 CC42 CC45  
CC61 CC62 CD08 DA06 DA08  
DC15 DC25 DC27 DC32 DD03  
DK08 DR06 HA01 HA02 HA04  
HA07 HB02 HB03 HC03 HC07  
HC12 HC17 HC22 HC23 HC46  
HC47 HC52 HC71 KC16 KC17  
KD12 KD17 KD24 QA03 QC08  
QD03 RA13